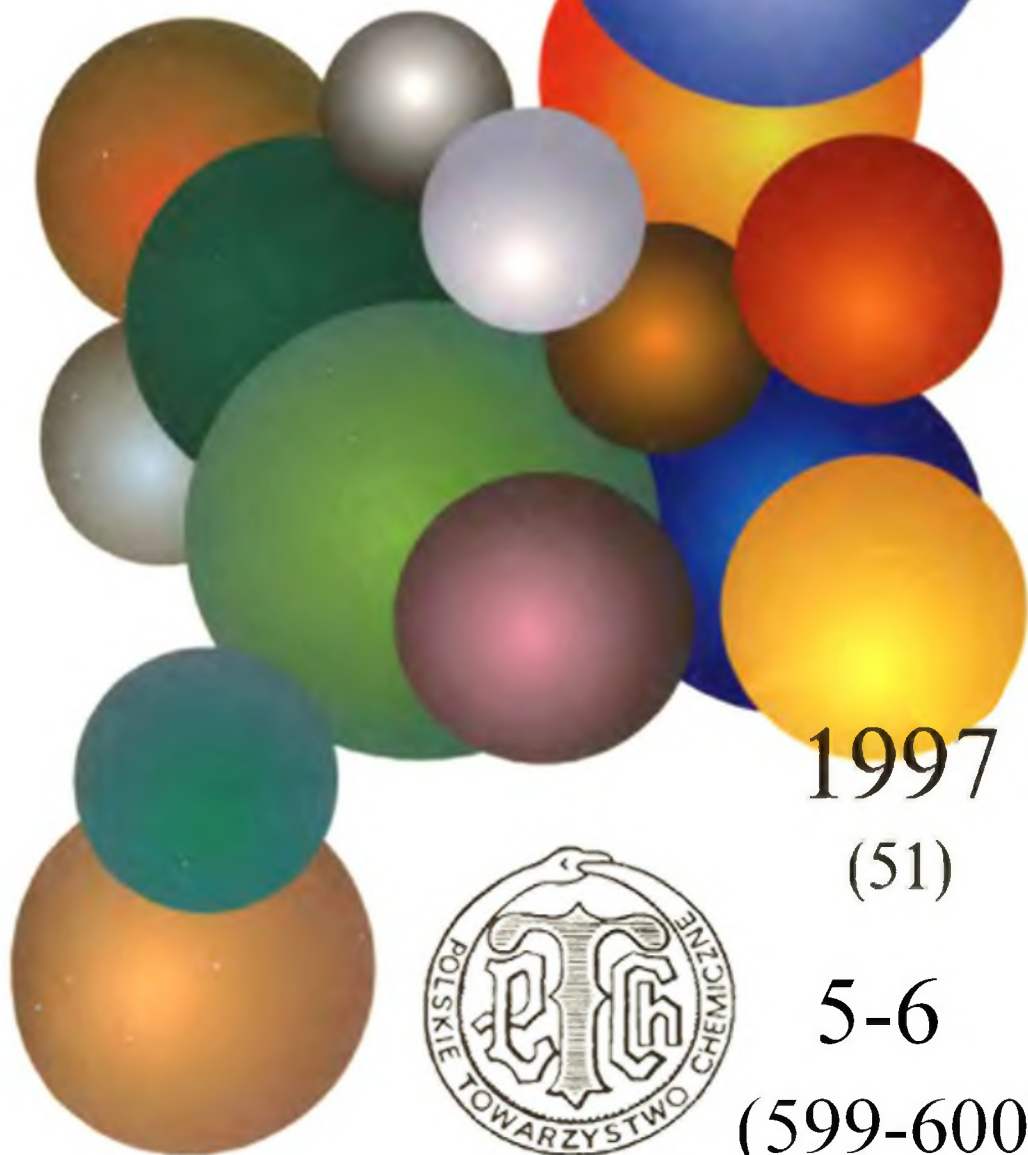


WIADOMOŚCI *chemiczne*



1997

(51)

5-6

(599-600)



CZASOPISMO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

Publikacja dotowana przez KBN

RADA REDAKCYJNA

**RYSZARD BODALSKI, EDWARD BOROWSKI, HENRYK BUCHOWSKI,
JÓZEF HURWIC, JERZY KONARSKI, JÓZEF KWIATKOWSKI, TADEUSZ LUTY,
LUCJAN PAWŁOWSKI, STANISŁAW PENCZEK, LUCJAN SOBCZYK (przewodniczący),
ROBERT TROĆ, KAZIMIERZ L. WIERZCHOWSKI**

Z REDAKCJĄ STALE WSPÓŁPRACUJĄ

**HENRYK GALINA (Rzeszów), MAREK K. KALINOWSKI (Warszawa),
BENIAMIN LENARCIK (Bydgoszcz), ZOFIA LIBUŚ (Gdańsk), JAN MAŁYSZKO (Kielce),
BOGDAN MARCINIEC (Poznań), ZOFIA MICHALSKA (Łódź),
ROMAN MIERZECKI (Warszawa), WŁADYSŁAW RUDZIŃSKI (Lublin),
ZOFIA STASICKA (Kraków), JAN SZYMANOWSKI (Poznań), JÓZEF ŚLIWIOK (Katowice)**

KOMITET REDAKCYJNY

**BOGDAN BURCZYK, JERZY P. HAWRANEK, ANDRZEJ JASIŃSKI, ADAM JEZIECKI,
ADOLF KISZA, ZDZISŁAW LATAJKA, PRZEMYSŁAW MASTALERZ,
IGNACY Z. SIEMION, MIROSŁAW SOROKA, MARIA SUSZYŃSKA**

REDAKTOR NACZELNY

JÓZEF J. ZIÓŁKOWSKI

SEKRETARZ REDAKCJI

KRYSTYNA MARKSOWA

Korespondencję należy kierować pod adresem:

**Redakcja „Wiadomości Chemicznych”
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
tel. 20 43 89, tel./fax. 22 14 06**

© Copyright by Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego Sp. z o.o., Wrocław 1997

REDAKTOR WYDAWNICTWA

AGNIESZKA FLASIŃSKA

REDAKTOR TECHNICZNY

BOŻENA SOBOTA

ISSN 0043-5104 ISBN 83-229-1587-X

Maszynopis niniejszego numeru przekazano Wydawcy w marcu 1997
Skład, druk i oprawa: WROCŁAWSKA DRUKARNIA NAUKOWA

Lucjan Borowiecki

**WSPOMNIENIE
O PROFESOR JANINIE GRONOWSKIEJ**



Po długiej chorobie 18 września 1996 r. zmarła Janina Gronowska, emerytowany profesor zwyczajny, doktor habilitowany Wydziału Chemii w Uniwersytecie Mikołaja Kopernika w Toruniu, członek Toruńskiego Towarzystwa Naukowego, członek Polskiego Towarzystwa Chemicznego, była wiceprzewodnicząca oraz była przewodnicząca Oddziału Toruńskiego Towarzystwa, nauczyciel tajnego nauczania na Podkarpaciu czasu wojny. Jej odejście, które tak boleśnie odczuła rodzina Zmarłej, jednocześnie pogrzyżyło w smutku i żałobie społeczność Wydziału Chemii Uniwersytetu.

Janina Gronowska urodziła się 10 listopada 1922 r. w Barcicach koło Nowego Sącza, w rodzinie Jakuba i Marii Gryźlaków, jako najstarsza z siedmiorga rodzeństwa. Regularną naukę rozpoczęła Janina w czteroklasowej szkole powszechnej w leżących niedaleko Barcicach Dolnych, a ukończyła w Nowym Sączu. Jej nauczyciele i wychowawcy byli zgodni, zwracając uwagę na predyspozycje i zapał do nauki czternastoletniej wtedy „góralskiej dziewczynki”, usilnie przy tym nalegając na rodziców, aby ich córka uczyła się w szkole średniej. Rodzice, ze względu na realia i związane z tym koszty, obawiali się, że nie będą w stanie podolać zwiększonym ciężarom utrzymywania licznej rodziny. W końcu ta niebagatelna sprawa znalazła nieoczekiwane rozwiązanie, albowiem Janina złożyła egzamin wstępny do Gimnazjum Żeńskiego ss. Klarysek w Starym Sączu z wyróżnieniem, dzięki czemu mogła uzyskać znaczną ulgę w opłatach czesnego.

W okresie okupacji Janina kontynuowała naukę na tajnych kompletach. Później, w latach 1943–1945, gdy sama już była nauczycielem tajnego nauczania, powierzono Jej prowadzenie zajęć dla dzieci w zakresie szkoły powszechnej, kierowanych przez Tajną Komisję Oświaty i Kultury w Nowym Sączu. Formalne dane dotyczące tej sprawy można odnaleźć w publikacji PAN¹, w której czytamy, że Janina Gryźlak była w latach 1943–1945 nauczycielką tajnego nauczania na terenie Starego Sącza i wsi Barcice. Zostało to po wojnie, w 1974 r. przypomniane i wysoko ocenione przez władze oświatowe oraz Związek Nauczycielstwa Polskiego podczas uroczystego wręczania Złotej Odznaki ZNP – wtedy już profesor Janinie Gronowskiej – jako dowód uznania dla jej zasług w czasie okupacji.

Kiedy zakończyły się działania wojenne, Janina, po uzupełnieniu wiadomości z zakresu przedmiotów pedagogicznych, złożyła egzamin dojrzałości w Liceum Pedagogicznym w Nowym Sączu. Tym samym zrealizowane zostały Jej plany, a także gorące pragnienia rodziców – została nauczycielką. Próby uzyskania posady nauczyciela w szkołach na Podkarpaciu nie powiodły się. Dopiero po rozesłaniu kolejnych ofert skierowanych do bardziej odległych kuratoriów w kraju, nadeszła odpowiedź z Okręgu Szkolnego Pomorskiego w Toruniu z propozycją objęcia stanowiska nauczyciela w Szkole Powszechnej im. Marii Konopnickiej w Grudziądzu.

¹ M. Wieczorek, Rocznik Komisji Nauk Pedagogicznych PAN, Oddział w Krakowie, T. III, ss. 42, 47, 1962.

Po otwarciu w Toruniu Uniwersytetu Mikołaja Kopernika odżyło w niej na nowo pragnienie dalszej nauki. Zapisła się w grudniu 1945 r. na kierunek chemiczny wydziału przyrodniczego nowo powstałej uczelni. Wkrótce jednak uznała, że stałych i codziennych dojazdów na zajęcia na uniwersytecie nie można pogodzić z pracą w oddalonym mieście — i zrezygnowała z pracy w Grudziądzu. Początkowo pracowała w cukrowni w Gnieźnie podczas kampanii cukrowniczej, później — w szkole w Chełmży w pobliżu Torunia, a wreszcie w Toruniu w Technikum Odzieżowym. Tak minęły dwa lata. W tym okresie Jej udział w zajęciach — wykładach i ćwiczeniach na uniwersytecie — był nienaganny, a zdolnościami i pilnością zwróciła na siebie uwagę kierownika Katedry Chemii Organicznej, prof. dra hab. Witolda Zacharewicza, który w grudniu 1947 r. zaproponował Janinie objęcie stanowiska zastępcy asystenta. Ofertę tę przyjęła jak prawdziwy uśmiech losu, z przeświadczeniem, że odnaleziona została Jej własna droga życia, po której odtąd będzie kroczyć bez wahania.

Początkowy okres pracy w uniwersytecie był wprawdzie pełny wyrzeczeń, ale i satysfakcji — tak jak np. wówczas, gdy po złożeniu obowiązujących egzaminów oraz przedłożeniu, zaledwie po 3 latach studiów (21 XII 50 r.), pracy *Działanie fenolanów na chlorek bornylu*, uzyskała stopień magistra w zakresie chemii.

Janina lubiła i ceniła pracę jako wartość podstawową, ale praca w laboratorium fascynowała Ją, a poniekąd budziła w Niej uczucie szlachetnej dumy — w laboratorium czuła się w swoim żywiole. Nie były dla Niej barierą obowiązujące tu rygory w pracy, gdzie o powodzeniu decydowały przede wszystkim walory osobiste, a zwłaszcza wewnętrzna dyscyplina, którą zresztą miała niejako we krwi. Była ambitna — nic więc dziwnego, że legitymowała się wieloma osiągnięciami badawczymi. W pracy naukowej dane Jej było jednak poznać zarówno blaski, jak i cienie; nie były zatem obce Janinie rozczarowania i gorycz porażki, które, jak wiemy, towarzyszą zazwyczaj adeptom eksperymentalnej pracy badawczej. Jej zainteresowania badawcze po pewnym czasie wyraźnie się skryształizowały — podjęła badania w dziedzinie chemii barwników — pochodnych antracenu (fluoranu, antrachinonu i antronu). Obrona rozprawy doktorskiej zatytułowanej *Otrzymywanie pochodnych fuksonu z gwajakolu*, której promotorem był prof. W. Zacharewicz, odbyła się w 1960 r. A w sześć lat później, w 1966 r. po przedłożeniu rozprawy pt. *Nowe barwniki ftaleinowe z gwajakolu*, odbyło się Jej kolokwium habilitacyjne.

Bezpośrednio po kolokwium wyjechała na sześciomiesięczny staż naukowy do prof. Roberta Wizingera w Instytucie Barwników Uniwersytetu w Bazylei. W tym wyspecjalizowanym ośrodku pogłębiała swoją wiedzę i zdobywała kolejne doświadczenia. Po powrocie do kraju punkt ciężkości Jej zainteresowań naukowych przesunął się w kierunku badań spektroskopowych barwników, prowadzonych pod kątem reguły rozmieszczenia auksochromów.

Kolejno uzyskuje dalsze stopnie: profesora nadzwyczajnego w 1974 r., a profesora zwyczajnego w 1985 r. Ogółem liczba Jej prac opublikowanych w czasopiśmie specjalistycznych krajowych i zagranicznych sięga 97 pozycji.

W ciągu swej działalności w uczelni prof. J. Gronowska prowadziła efektywną współpracę z wieloma ośrodkami naukowymi. Należy tu wymienić Gdańsk, a za granicą: Padwę, Oldenburg, Greifswald, Rostock oraz firmy Diamond Corporation Painnewill (Ohio, USA) i BIOTECH w Tokio.

Na uwagę zasługuje też współpraca z zakładami przemysłowymi w kraju (Zakłady Chemiczne w Bydgoszczy oraz Zakłady Azotowe we Włocławku). Wyniki tej współpracy, częściowo opublikowane w postaci patentów i wdrożone do produkcji, ceniła sobie szczególnie.

Jako pedagoga charakteryzowała Ją ta sama sumienność i staranność. Nauczaniu poświęciła się całym sercem i z nie gasnącym zapałem, stale poszukując coraz to doskonalszych metod przekazu wiedzy i umiejętności. Kontakt z młodzieżą, o który dbała, był naturalny i przyjazny, ale nie pozbawiony dystansu. Jako wytrawny pedagog kierowała się w pracy wychowawczej zasadami nauk Vivesa, zamiast surowości prowadzącej raczej do zatracenia rozsądku, powagi oraz autorytetu nauczyciela, stosowała formy pełne życzliwości, udzielając cennych rad i wskazówek. Nic też dziwnego, że młodzież akademicka chętnie podejmowała pod Jej kierunkiem pierwsze eksperymentalne prace badawcze, czyli prace magisterskie, a później także doktorskie. Efektem tego było wypromowanie przez nią aż 108 absolwentów chemii. Była też promotorem 11 rozpraw doktorskich.

Prof. J. Gronowska, mająca gruntowne wykształcenie pedagogiczne, należała do stałych gości Wojewódzkiego Ośrodka Metodycznego. Zapraszano Ją na konferencje metodyczne z wykładami o treściach pożytecznych i ważnych dla pedagogów nauczających chemii. Chętnie też uczestniczyła w organizacji olimpiad oraz konkursów chemicznych, służąc swoją bogatą wiedzą i doświadczeniem.

Za swe zasługi prof. J. Gronowska otrzymała wiele odznaczeń państwowych i innych, była laureatem prestiżowych nagród, w tym Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

Profesor Janinę Gronowską zachowamy w pamięci, przede wszystkim jako człowieka zasłużonego dla rozwoju nauki, dla Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, a także jako doświadczonego i oddanego młodzieży nauczyciela. Była człowiekiem w całym tego słowa znaczeniu, prawym i oddanym społeczeństwu, któremu wiernie służyła.

Cześć Jej pamięci!

**BIOLOGICZNE I CHEMICZNE
ASPEKTY GRUPY TRIFLUOROMETYLOWEJ***
**BIOLOGICAL AND CHEMICAL
ASPECTS OF THE TRIFLUOROMETHYL GROUP**

Wojciech Dmowski

*Instytut Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk,
ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa*

Abstract

Wprowadzenie

1. Własności fizyczne grupy CF_3 a własności biologiczne trifluorometylo pochodnych
2. Zastosowania trifluorometylo pochodnych
 - 2.1. Środki lecznicze
 - 2.2. Środki ochrony roślin
 - 2.3. Barwniki
 - 2.4. Polimery
3. Sposoby wprowadzania grup CF_3 do związków organicznych
4. Reaktywność grupy trifluorometylowej
5. Wpływ grupy CF_3 na reaktywność związków organicznych
6. Trifluorometylowe analogi związków naturalnych

Zakończenie

Piśmiennictwo cytowane

* Publikacja jest poszerzoną wersją wykładu wygłoszonego na Zjeździe Naukowym Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Poznaniu w dniach 23–26 września 1996 r.

ABSTRACT

The trifluoromethyl group is a unique substituent which, when present in an organic molecule, affects its chemical, physical and biological properties. The relationship between physical parameters of the CF_3 group and biological activity of trifluoromethyl derivatives is discussed and their applications as drugs, agrochemicals, dyes and polymers are exemplified. Methods of trifluoromethylation of organic compounds, chemistry of the CF_3 group and its influence on the reactivity of neighbouring atoms and groups are reviewed. Syntheses of selected trifluoromethyl analogues of natural compounds are also described.

WPROWADZENIE

Zastosowanie związków zawierających grupy trifluorometylowe w chemoterapii i agrochemii zapoczątkowane zostało na przełomie lat 50. i 60., kiedy wprowadzono na rynek trifluorometylowe pochodne fenotiazyny, znanego leku psychotropowego chloropromazyny [1, 2a], oraz środki ochrony roślin (herbicydy), będące pochodnymi trifluorometylobenzenu [2b]. Od tego czasu obserwuje się ciągły wzrost zainteresowania trifluorometylopo pochodnymi, co wyraża się ilością wprowadzanych na rynek produktów oraz liczbą prac badawczych poświęconych syntezie oraz własnościom chemicznym i biologicznym tych związków. Pod koniec 1993 r., pod auspicjami European Cooperation in the Field of Scientific and Technical Research (COST), będącej organem Unii Europejskiej, powołano międzynarodowy program badawczy „Regio- and Stereocontrolled Access of Trifluoromethyl Containing Compounds”. W programie tym, zainicjowanym i koordynowanym przez profesora Manfreda Schlossera z uniwersytetu w Lozannie (Szwajcaria), uczestniczy sześć europejskich grup badawczych, w tym Zespół Związków Fluoroorganicznych Instytutu Chemii Organicznej w Warszawie.

Obecność grupy trifluorometylowej w cząsteczkach związków organicznych nadaje im takie korzystne cechy, jak:

- podwyższona aktywność biologiczna,
- zwiększona odporność na degradację pod wpływem czynników chemicznych i atmosferycznych,
- podwyższona reaktywność chemiczna sąsiednich centrów w określonych układach.

Wymienione efekty są skutkiem szczególnych własności fizycznych grupy trifluorometylowej.

1. WŁASNOŚCI FIZYCZNE GRUPY CF₃ A WŁASNOŚCI BIOLOGICZNE TRIFLUOROMETYLOPOCHODNYCH

Własności fizyczne grupy trifluorometylowej w istotny sposób wyróżniają ją spośród innych typowych podstawników (tab. 1).

Z punktu widzenia biologicznej aktywności, najbardziej istotną cechą grupy CF₃ jest jej wysoki współczynnik lipofilowości; jest on ponad dwukrotnie wyższy niż dla grupy metylowej i dziesięciokrotnie wyższy niż dla grupy nitrowej i metoksylowej (współczynnik π dla wodoru, stosownie do definicji, wynosi zero [2a, 3]). Następstwem wprowadzenia do cząsteczki organicznej grupy CF₃ w miejsce wymienionych podstawników, atomu halogenu lub wodoru, jest jej podwyższona rozpuszczalność w układach biologicznych (lipidach), co z kolei przyczynia się do szybszej i bardziej równomiernej dystrybucji

Tabela 1. Porównanie własności fizycznych grupy CF₃ z własnościami innych podstawników [2a, 3, 5, 7a]

Podstawnik	Lipofilowość π	Promień van der Waalsa (Å)	Energia wiązania C—X (kJ/mol)	Elektroujemność wg Paulinga
NO ₂	0,11			
OCH ₃	0,12			2,7
CH ₃	0,51	2,23	414	2,3
Cl	0,76	1,80		3,0
CF ₃	1,06	2,74	448—506	3,5
OCF ₃	1,21			3,7
SCF ₃	1,58			
C(CH ₃) ₃	1,68	3,15		
CCl ₃		3,41	339	2,8

π — współczynnik podziału 3-podstawionych fenoksyoctowych pomiędzy oktanol-1 i H₂O.

związku w organizmie, a tym samym podwyższonej skuteczności działania. Przeprowadzono eksperyment wykazujący drastyczną różnicę szybkości transportu herbicydów, chloroksuronu i fluorometuronu (pochodne fenylomocznika), z podłoża do liści rośliny: korzenie dwóch identycznych roślin umieszczono w roztworach badanych związków znaczonego węglem C¹⁴. Radiogramy wykonane po 24 godzinach wykazały, że chloroksuron osiągnął poziom zaledwie dolnej części łodygi, podczas gdy jego trifluorometylowy analog, fluorometuron, był dość równomiernie rozłożony w całej roślinie, łącznie z liśćmi górnego piętra [4].

Drugą niezmiernie ważną cechą grupy CF₃ jest jej stosunkowo niewielka objętość. Promień van der Waalsa grupy CF₃ jest zaledwie o 0,5 Å większy od promienia grupy CH₃ [5], tak więc zastąpienie w biomolekułach grupy metylowej grupą trifluorometylową nie zmienia w istotny sposób warunków sterycznych. Uważa się, że objętość grupy CF₃ jest zbliżona do objętości grupy izopropylowej; wynika to z porównania energii konformacyjnej ($\Delta G_{ax/eq}^0$) cykloheksanów podstawionych grupami CF₃ i CH(CH₃)₂ oraz barier rotacji 4,5-dipodstawionych 9,10-dihydrofenantrenów i orto-podstawionych 6-arylo-1,1,5-trimetyloindanów [6]. Trifluorometylo pochodne, podobnie jak ich metylowe analogi, mogą być akceptowane przez biologiczne receptory (enzymy), co może mieć dwojaki skutek: brak zmiany sposobu oddziaływania lub drastyczną zmianę reakcji biochemicznej, na przykład nieodwracalne zablokowanie enzymu (*suicide enzyme inhibition*); jest to szerzej omówione w paragrafie 4.

Grupa trifluorometylowa dzięki dużej energii wiązania C—F, przekraczającej energię wiązania C—H grupy CH₃ o 33–92 kJ/mol oraz wiązania C—Cl grupy CCl₃ o 109–167 kJ/mol [2a, 7a] (tab. 1), charakteryzuje się na ogół wysoką odpornością chemiczną, fotochemiczną i termiczną. Przykładowo, 2-trifluorometylobenzimidazole (np. pestycyd fenazaflor), w przeciwieństwie do ich 2-trichlorometylowych odpowiedników, nie ulegają hydrolizie pod wpływem

czynników atmosferycznych [2b]. Ta właściwość, w połączeniu z niewielkimi wymaganiami sterycznymi oraz silnym ujemnym efektem indukcyjnym, wywiera istotny wpływ na własności biologiczne układów imidazolowych.

Trwałość grupy CF₃ jest powodem zainteresowania trifluorometylopo pochodnymi w chemii polimerów (np. silikonów, poliuretanów) [8, 9] oraz barwników o podwyższonej odporności na działanie światła [2c].

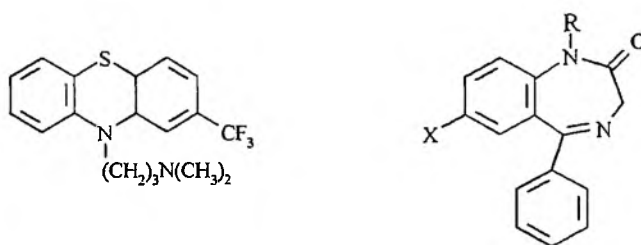
W przeciwieństwie do chemicznej bierności samej grupy trifluorometylowej, jej własności elektronoakceptorowe [3] w wielu wypadkach wpływają na podwyższenie reaktywności sąsiednich atomów, a zwłaszcza podatności na atak odczynników nukleofilowych, co zostało omówione w paragrafie 5.

2. ZASTOSOWANIA TRIFLUOROMETYLOPOCHODNYCH

2.1. ŚRODKI LECZNICZE [1, 2a]

Jak już wspomniano we wstępie, jednym z pierwszych leków zawierających grupę CF₃ była wprowadzona na rynek w 1957 r. pochodna fenotiazyny, triflupromazyna (Vesprin®). Lek ten o działaniu neuroleptycznym okazał się około pięciokrotnie bardziej aktywny niż jego pierwowzór, chloropromazyna, zawierająca atom chloru w miejscu grupy CF₃. W okresie następnych dziesięciu lat wprowadzono liczne modyfikacje triflupromazyny przez zmianę podstawników alkilowych na atomie azotu.

Intensywne badania wpływu podstawników w pierścieniu aromatycznym na aktywność antydepresyjną 1,4-benzodiazepin wykazały najwyższą aktywność pochodnych trifluorometylowych i nitrowych (schemat 1).



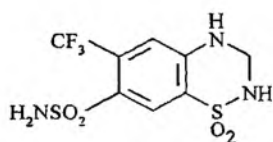
Triflupromazyna
Vesprin®

Względna aktywność: X = CF₃>Br>Cl>>CH₃>H

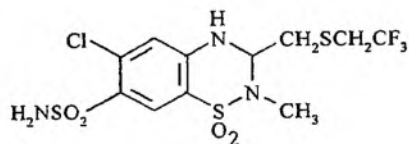
Schemat 1

Obecnie trifluorometylopo pochodne stosowane są niemal we wszystkich typach leków. Pochodne benzotiadiazyny zawierające grupę CF₃ bądź w pierścieniu aromatycznym, bądź w łańcuchu bocznym (schemat 2) są skutecznymi diuretykami (Saluron®, Renese®), a 3-(trifluorometylo)fenylopo pochodne amin

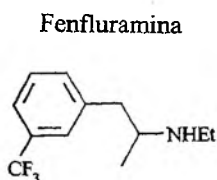
alifatycznych, np. fenfluramina (Ponderex®), wykazują doskonale działanie anero-
tyczne (zmniejszające apetyt). Syntetyczna prostaglandyna, fluprostenol (Equi-
mate®), stosowana jest jako hormon w leczeniu niepłodności klaczy zarodowych.



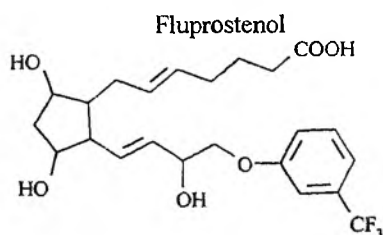
Hydroflumatiazyd
Saluron®



Politiazyd
Renese®



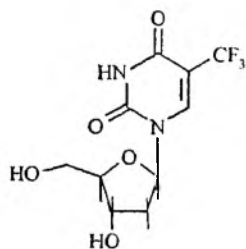
Ponderex®



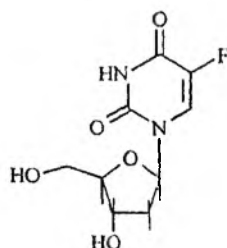
Equimate®

Schemat 2

5-Trifluorometylouracyl i jego nukleozydy, np. triflurydyna podobnie jak nukleozydy 5-fluorouracylu (schemat 3), wykazują skuteczne działanie cyto-
statyczne i mimo niekorzystnych efektów ubocznych są stosowane w leczeniu
nowotworów. Związki te są wybiórczo wchłaniane przez komórki nowotworo-
we i powodują zahamowanie ich wzrostu poprzez blokadę enzymu, syntetazy
tymidyłanu, w procesie określanym jako „samobójcza synteza enzymatyczna”.



Triflurydyna



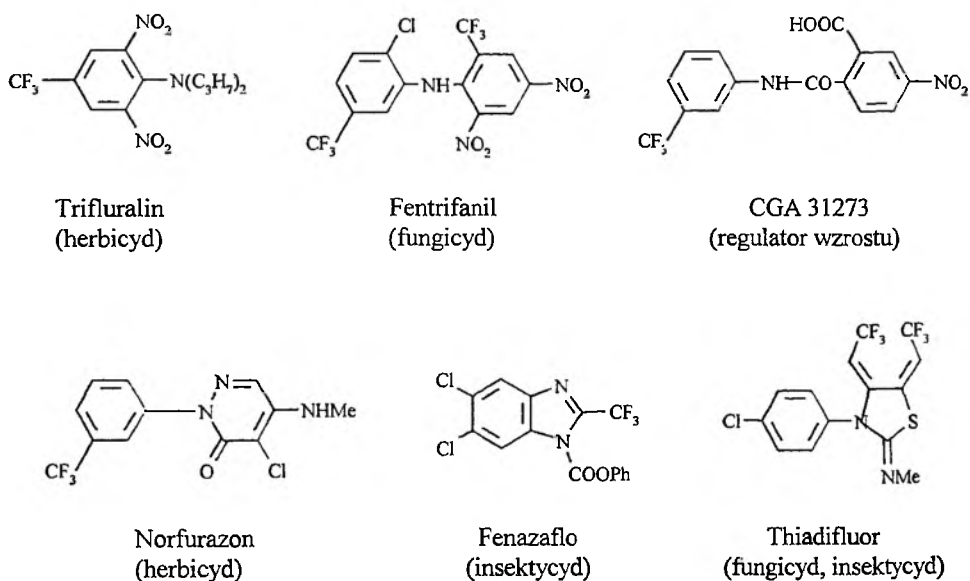
Fluksurydyna

Schemat 3

Liczne trifluoropochodne okazały się skutecznymi środkami dezynfekują-
cymi, antybakteryjnymi, przeciwmalarycznymi oraz znalazły zastosowanie
w innych działach chemoterapii.

2.2. ŚRODKI OCHRONY ROŚLIN [2b]

Pestycydy zawierające w cząsteczce atomy fluoru należą do różnych grup strukturalnych, poczynając od związków nieorganicznych poprzez związki alifatyczne do złożonych układów heterocyklicznych. Najliczniejszą grupę stanowią jednak trifluorometylowe pochodne benzenu, aniliny oraz azotowych związków heterocyklicznych. Aromatyczne trifluorometylopo pochodne reprezentowane są we wszystkich typach pestycydów: herbicydach, fungicydach, insektycydach, a także stosowane jako regulatory wzrostu roślin. Wybrane przykłady handlowych trifluorometylopo pochodnych stosowanych w agrochemii podane są na schemacie 4.



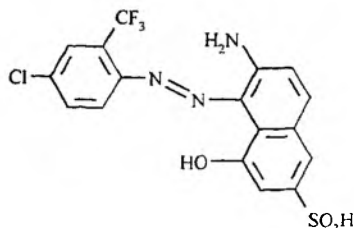
Schemat 4

Fluorowane pestycydy, ze względu na ich wysoką cenę, nie są zbyt powszechnie stosowane, jednakże koszty są często rekompensowane takimi czynnikami, jak niskie normy zużycia na jednostkę powierzchni (0,3–1 kg/ha), mniejsze skażenie zbiorów, wysoka selektywność działania lub jednoczesna kontrola szerokiego spektrum szkodników.

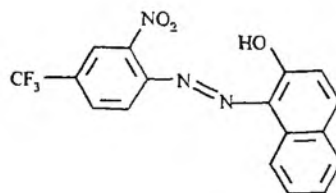
2.3. BARWNIKI [2c]

Stosownie do licznych patentów wprowadzenie grupy trifluorometylowej do pierścienia aromatycznego barwników, najlepiej w położenie *orto* do mostka azowego (—N=N—), w wielu wypadkach polepsza ich odporność na działanie światła i na spieranie oraz polepsza intensywność i klarowność barwy.

Przy stosowaniu barwników na włóknach poliestrowych jednakże problemem staje się zwiększona szybkość sublimacji barwnika z tkaniny. Na schemacie 5 podano przykłady barwników azowych zawierających grupę trifluorometylową.



Acid Red 266

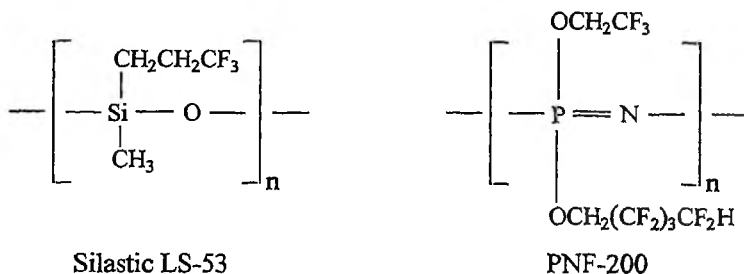


Lithol® Fast Orange 3GL

Schemat 5

24. POLIMERY [8, 9]

Obecność grup trifluorometylowych w cząsteczkach polimerów przyczynia się do ich podwyższonej odporności termicznej i chemicznej bez ujemnego wpływu na własności mechaniczne tworzyw. Spośród częściowo fluorowanych polimerów największy sukces odniosły poli(metylo-3,3,3-trifluoropropylo)siloksyany. Polimery te produkowane są przez firmę Dow Corning jako elastomery (Silastic LS-53), oleje oraz żele. Zachowują one swoje własności w bardzo szerokim przedziale temperatur, od ujemnych do ponad 200 °C, oraz cechuje je niezwykła odporność na działanie smarów, paliw płynnych i rozpuszczalników. Podobne własności wykazuje poli(fluroalkoksy)fosfazen produkowany przez firmę Firestone pod nazwą PNF-200.



Silastic LS-53

PNF-200

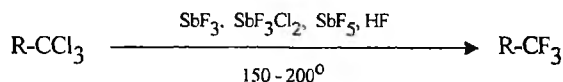
Schemat 6

W stadium badań znajdują się setki fluoropolimerów, w tym zawierające grupy trifluorometylowe. Niektóre z nich charakteryzują się odpornością na temperatury do 400 °C.

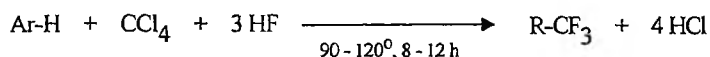
3. SPOSOBY WPROWADZANIA GRUP CF₃ DO ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

Wprowadzanie grup trifluorometylowych jest jednym z podstawowych zadań praktycznej chemii związków fluoroorganicznych. Pomimo licznych znanych i stosowanych w praktyce laboratoryjnej sposobów, poszukiwanie nowych dróg syntezy trifluorometylopo pochodnych jest ciągle aktualnym tematem prac badawczych. Szczegółowe omówienie chociażby podstawowych sposobów trifluorometylowania znacznie przekracza zakres niniejszej publikacji, ograniczę się więc do bardzo pobieżnej ich prezentacji. Zainteresowanych tym problemem odsyłam do niedawno opublikowanej pracy przeglądowej [3].

Historycznie pierwszym [7b, 10], lecz praktycznie ciągle podstawowym sposobem syntezy trifluorometylopo pochodnych w skali przemysłowej jest podstawienie fluorem atomów chloru grupy trichlorometylowej za pomocą fluoroków antymonu o różnej wartościowości, bezwodnego fluorowodoru oraz mieszaniny tych czynników w różnym stosunku. Metody te są dotychczas podstawą technologii halogenofluoroalkanów (freonów), fluoroalkenów oraz licznych, omówionych w poprzednim paragrafie aromatycznych trifluorometylopo pochodnych. Opracowano jednoetapowy proces (schemat 7) otrzymywania trifluorometyloaromatów metodą alkilowania benzenu, naftalenu i ich pochodnych tetrachlorkiem węgla w środowisku bezwodnego fluorowodoru [11].



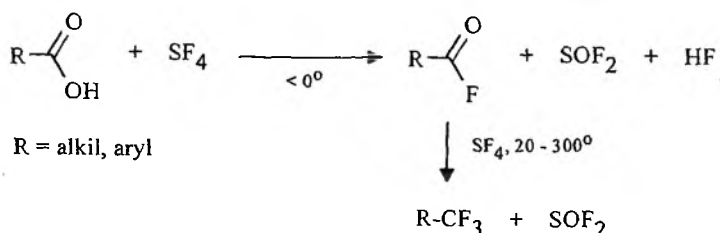
R = aryl, alkil



Schemat 7

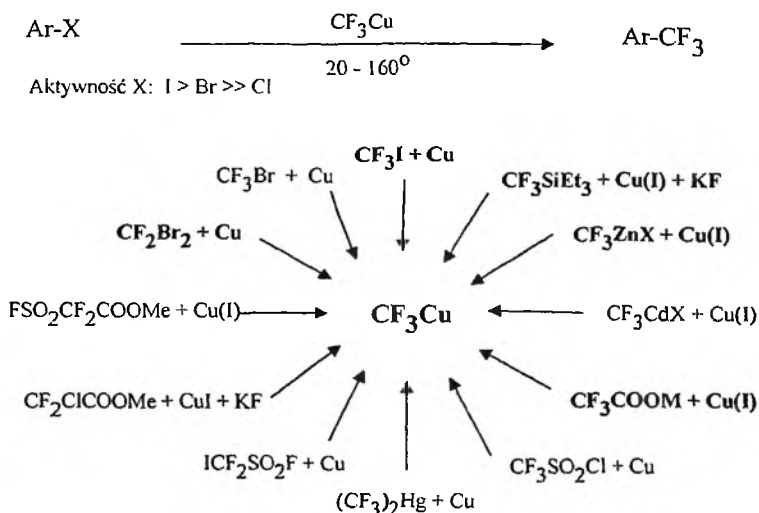
Drugim, uniwersalnym, sposobem otrzymywania trifluorometylopo pochodnych, szeroko stosowanym w odpowiednio wyposażonych laboratoriach, jest zamiana grup karboksylowych na grupy CF₃ działaniem tetrafluorku siarki na kwasy karboksylowe. Sposób ten jest skuteczny w odniesieniu do większości kwasów karboksylowych, alifatycznych, aromatycznych i heteroaromatycznych. Reakcje kwasów karboksylowych, a także aldehydów i ketonów, prowadzące do pochodnych difluorometylenowych, są przedmiotem obszernych prac przeglądowych [12-14, 15a]. W reakcjach SF₄ z kwasami karboksylowymi wydzielany w pierwszym etapie fluorowódor działa katalizująco na jej dalszy przebieg. W niektórych wypadkach, oprócz trifluorometylopo pochodnych, powstają znaczne ilości liniowych eterów $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetrafluorodialkilowych, a w wypadku alifatycznych i aromatycznych kwasów 1,2-dikarboksylowych cykliczne etery, pochodne tetra- lub dihydrofuranu. Reakcje SF₄ z kwasami

karboksylowymi (schemat 8) są od ponad 25 lat podstawowym problemem badawczym Zespołu Związków Fluoroorganicznych IChO PAN [16–18].



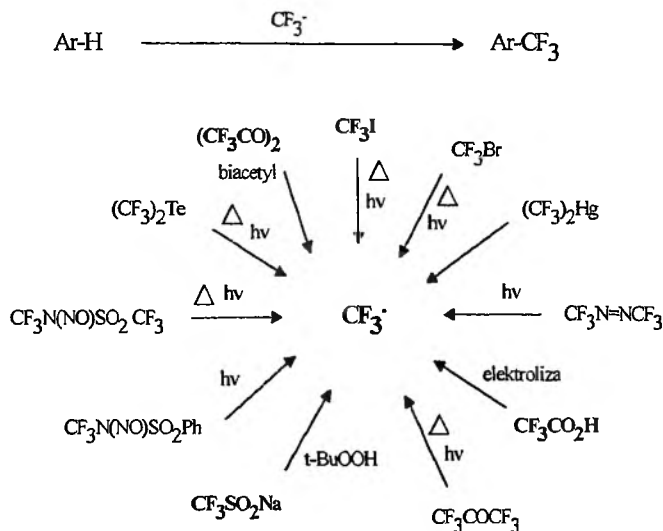
Schemat 8

Często stosowanym w praktyce laboratoryjnej sposobem wprowadzania grup CF_3 do związków aromatycznych i heterocyklicznych jest podstawienie chlorowca, najczęściej jodu, trifluorometylomiedzią oraz podstawienie atomu wodoru rodnikiem trifluorometylowym. Zastosowanie tych reakcji ogranicza się do aromatów bogatych w elektrony; obecność elektronoakceptorowych podstawników praktycznie uniemożliwia przeprowadzenie reakcji. Istotnym problemem jest generowanie CF_3Cu oraz rodników CF_3^* ; opisane w literaturze sposoby przedstawiono na schematach 9 i 10 [3].



Schemat 9

Trifluorometylomiedź najczęściej otrzymywana jest *in situ* z dostępnych w handlu odczynników: jodku trifluorometylowego [19, 20], soli kwasu trifluorooctowego [21–23] oraz trietylo-trifluorometylosilanu, który uważany jest za kryptoanion CF_3^- [24, 25]. Jako reduktorów używano miedzi na zerowym lub pierwszym stopniu utlenienia. Rodniki CF_3^* generowane są termicznie [26, 27] lub fotochemicznie [28–39] z jodku trifluorometylowego lub nadtlenu

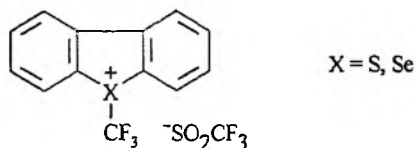


Schemat 10

bis(trifluoroacetylu) [31, 32], poprzez utlenianie trifluorometylosulfonianu sodowego (Rongalit) nadtlenkiem *tert*-butylowym [33], a także w reakcjach przeniesienia elektronu pomiędzy CF₃Br a ditioninem sodowym [34].

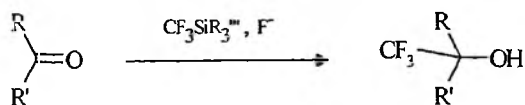
Dość efektywnym sposobem generowania rodników trifluorometylowych oraz ich addycji do wiązań wielokrotnych jest elektroliza roztworów kwasu trifluorooctowego i jego soli, jednak ze względu na wysoki potencjał utleniania (dekarboksylacji) anionu trifluoroocotanowego sposób ten może być stosowany w bardzo ograniczonym zakresie, tj. do trifluorometylowania substratów o wysokim potencjale utleniania (wyższym niż anionu CF₃COO⁻), np. estrów, amidów i nitryli kwasu maleinowego i akrylowego [35, 36] oraz acetylenodikarboksylowego [37]. Metodą elektrolizy otrzymano z niezłą wydajnością 5-trifluorometylouracyl [38].

Znane są także elektrofilowe czynniki trifluorometylujące, sole trifluorometylodibenzotio- i selenofenyliowe kwasu trifluorometanosulfonowego, które formalnie można uważać za źródło kationów „CF₃⁺” [39]. Odczynniki te efektywnie podstawiają aktywne atomy wodoru (karboaniony) grupą trifluorometylową.



Schemat 11

Opisano sposoby trifluorometylowania związków karbonylowych za pomocą trialkilo-trifluorometylosilanów prowadzące do drugo- i trzeciorzędowych α -trifluorometyloalkoholi [40, 41].

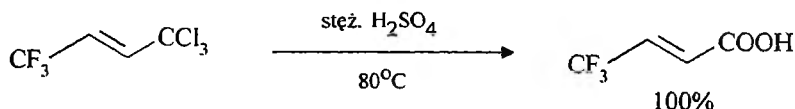


Schemat 12

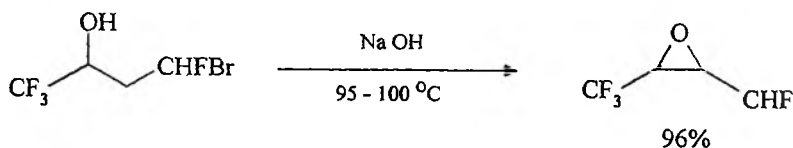
Niezmiernie ważnym, obecnie intensywnie rozwijanym sposobem otrzymywania trifluorometylopo pochodnych są syntezy z użyciem fragmentów zawierających grupę CF_3 , na przykład: $\text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COOEt}$, $\text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COCF}_3$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{COOEt}$, $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{COOEt}$, $\text{CF}_3\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})\text{COX}$, CF_3COCF_3 , CF_3COCH_3 , CF_3CClN_2 itp. [42].

4. REAKTYWNOŚĆ GRUPY TRIFLUOROMETYLOWEJ

Grupa trifluorometylowa, zarówno w związkach alifatycznych, jak i aromatycznych, charakteryzuje się niezwykle odpornością na działanie i silnych kwasów, i zasad. Na przykład, w wyniku ogrzewania 1,1,1-trichloro-4,4,4-trifluorobutenu-2 ze stężonym kwasem siarkowym hydrolyzie ulega tylko grupa CCl_3 , podczas gdy grupa CF_3 pozostaje nie naruszona; jedynym produktem reakcji, powstającym z ilościową wydajnością, jest kwas 4,4,4-trifluorokrotonowy (schemat 13). Podobnie, działając roztworem wodorotlenku sodowego na 1-bromo-1,4,4,4-tetrafluoro-3-hydroksybutan w temperaturze 100°C otrzymano 1,4,4,4-tetrafluoroepoksybutan (schemat 14) praktycznie z ilościową wydajnością [43].



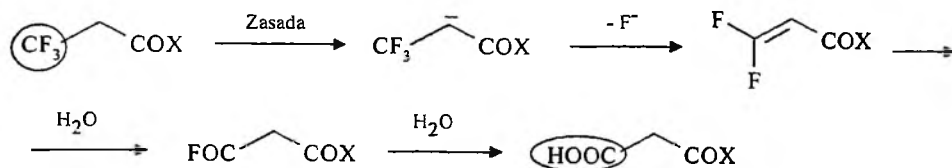
Schemat 13



Schemat 14

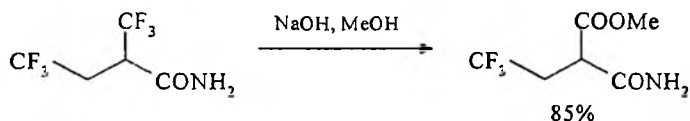
Odstępstwem od powszechnie obserwowanej bierności chemicznej grup trifluorometylowych są związki, w których grupa ta związana jest z atomem węgla o charakterze C-H kwasu. W tego typu związkach karboanion powstający w wyniku działania zasady eliminuje jon fluorkowy z utworzeniem terminal-

nego difluoroalkenu podatnego na atak nukleofilowy, co w konsekwencji prowadzi do całkowitej degradacji (hydrolizy, alkoholizy, amonolizy) grupy CF₃ według schematu 15 [44].



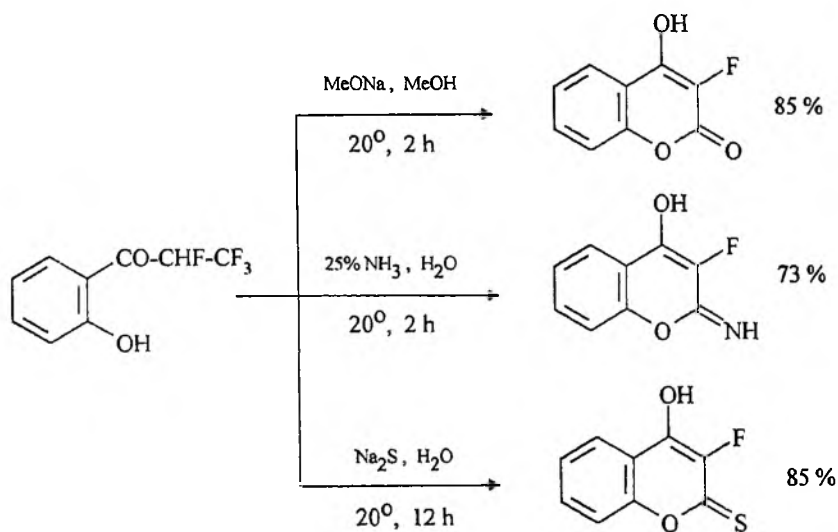
Schemat 15

W literaturze dość liczne są przykłady przemiany grup trifluorometylo- wych w grupy karboksylowe [15b]. Reaktywność grup CF₃ związanych z atoma- mi węgla o różnej kwasowości ilustruje przykład alkoholizy bis(trifluorome- tylo)amidu otrzymanego w wyniku elektrochemicznego trifluorometylowania akrylonitrylu: tylko grupa CF₃ w położeniu α do grupy amidowej ulega prze- mianie w grupę estrową [45] (schemat 16).



Schemat 16

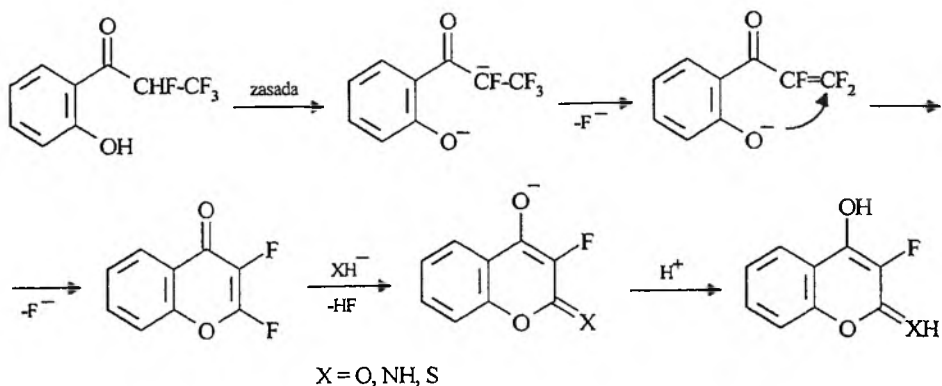
Łatwość eliminacji jonu fluorkowego z grupy CF₃ związanej z atomem węgla o charakterze kwasowym wykorzystano do syntezy fluoropochodnych kumaryny (schemat 17). Keton *ortho*-hydroksyfenylo-1,2,2,2-tetrafluoroetylowy



Schemat 17

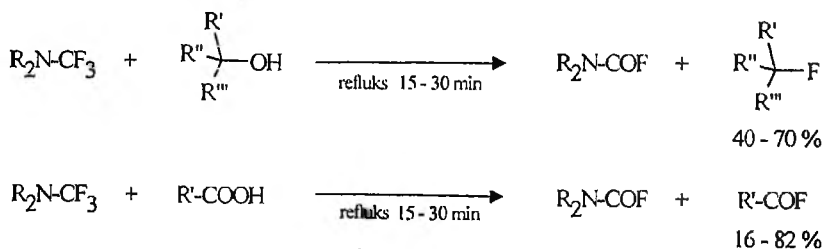
poddany działaniu metanolowego roztworu metoksyłanu sodowego, wodnego roztworu amoniaku lub wodnego roztworu siarczku sodowego ulega wewnątrzcząsteczkowej cyklizacji z utworzeniem 3-fluoro-4-hydroksykumarynu z wysokimi wydajnościami [46, 47].

Mechanizm tych reakcji polega na utworzeniu karboanionu, eliminacji jonu fluorkowego z grupy CF_3 , wewnątrzcząsteczkowym nukleofilowym ataku anionu fenolanowego na powstały terminalny fluoroalken, a następnie ataku odczynnika nukleofilowego na podwójne wiązanie kolejnego reaktywnego związku pośredniego, 2,3-difluorochromenu (schemat 18).



Schemat 18

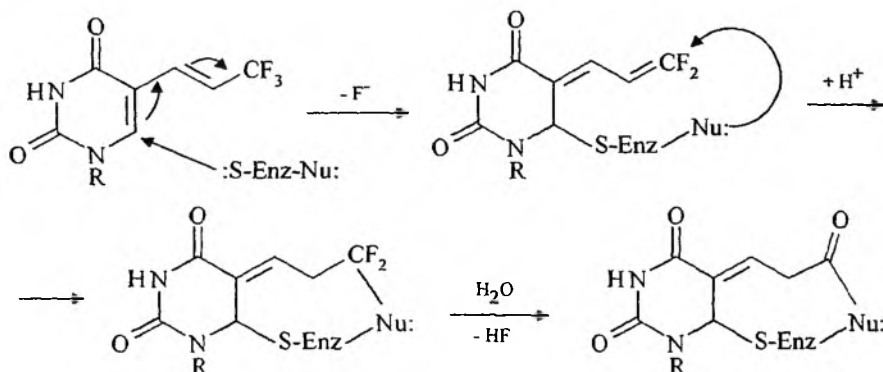
Grupy CF_3 związane z atomem azotu także wykazują znaczną labilność wiązań $\text{C}-\text{F}$. N-trifluorometylo-dialkiloaminy są łagodnymi odczynnikami fluorującymi; pod ich działaniem grupy hydroksylowe alkoholi i kwasów karboksylowych ulegają podstawieniu atomem fluoru z utworzeniem, odpowiednio, fluorków alkilowych i acylowych (schemat 19). W reakcjach tych CF_3 -aminy ulegają przemianie do fluoroformamidów [48]. Odczynniki te są szczególnie przydatne do otrzymywania trzeciorzędowych fluorków alkilowych.



Schemat 19

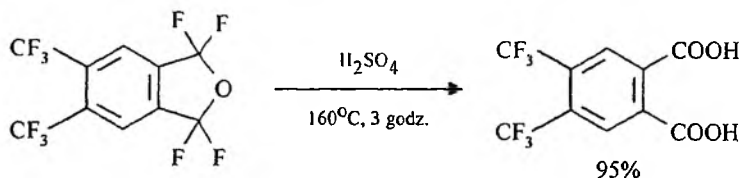
Znane są przykłady enzymatycznej degradacji grupy trifluorometylowej. 3,3,3-Trifluoropropenylopochozna uracylu jest skutecznym inhibitorem enzymu, syntetazy tymidylanu [49]. W wyniku ataku siarki enzymu na pozycję 6 uracylu następuje eliminacja jonu fluorkowego z grupy CF_3 , a następnie we-

wnątrzcząsteczkowy atak drugiej nukleofilowej grupy enzymu na utworzony terminalny difluoroalken oraz hydroliza grupy difluorometylenowej, co prowadzi do nieodwracalnego wbudowania enzymu do cząsteczki nukleotydu (schemat 20).



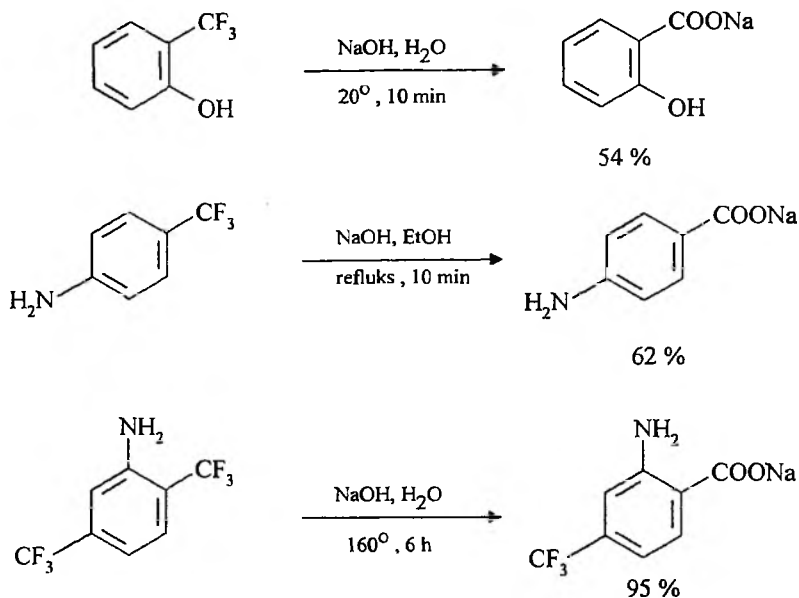
Schemat 20

Jak już wspomniano na wstępie niniejszego paragrafu, grupy CF₃ związane z pierścieniem aromatycznym są odporne na działanie czynników chemicznych. Ilustruje to przykład reakcji 1,1,3,3-tetrafluoro-5,6-bis(trifluorometylo)-1,3-dihydroizobenzofuranu ze stężonym kwasem siarkowym (schemat 21). W temperaturach 160–170 °C następuje całkowita hydroliza eterowego fragmentu cząsteczki, grupy CF₃ natomiast pozostają nie naruszone; jedynym produktem reakcji jest kwas 4,5-bis(trifluorometylo)ftalowy [50].



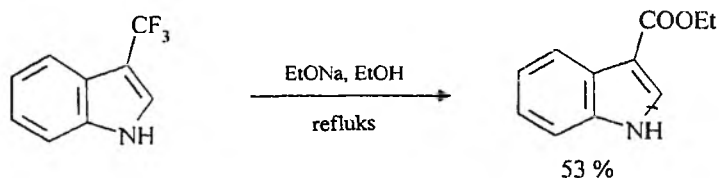
Schemat 21

W związkach aromatycznych obecność silnie elektronodonorowych podstawników w położeniu *orto* lub *para* do grupy CF₃ powoduje, że staje się ona bardzo podatna na degradację pod wpływem zasad. *Orto*- i *para*-trifluorometylofenole [51] oraz aminy [52] pod działaniem wodnych lub alkoholowych alkaliów ulegają szybkiej hydrolizie, już w temperaturze otoczenia, do odpowiednich hydroksy- lub aminokwasów. Grupy CF₃ znajdujące się w położeniu *meta* do elektronodonorowych podstawników nie ulegają hydrolizie nawet w drastycznych warunkach. Ilustruje to przykład 2,5-bis(trifluorometylo)aniliny (schemat 22), której grupa CF₃ w położeniu 5 nie ulega działaniu roztworu wodorotlenku sodowego w temperaturze 160 °C [53].



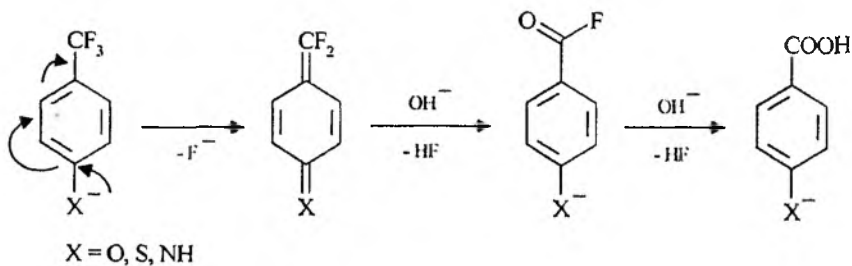
Schemat 22

W związkach heterocyklicznych, np. 3-trifluorometyloindolu [54] i 3-trifluorometylocholinie [55] obecność atomu azotu w położeniu 3 do grupy CF_3 , dzięki sprzężeniu wolnej pary elektronowej azotu z podwójnym wiązaniem, umożliwia przesunięcie elektronów w kierunku grupy CF_3 i stymuluje jej podatność na działanie zasad (schemat 23).



Schemat 23

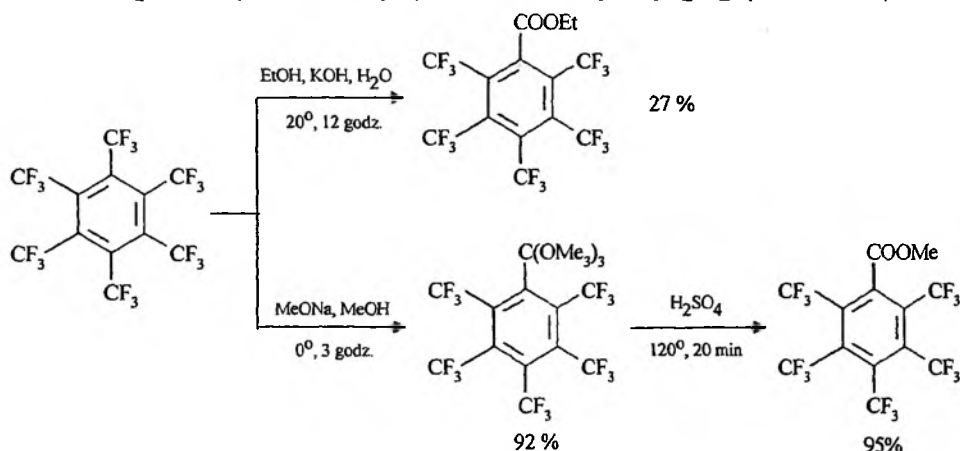
Mechanizm alkalicznej hydrolizy *ortho*- i *para*-trifluorometylofenoli i amin (schemat 24) polega na przesunięciu elektronów anionu fenolanowego lub aminowego poprzez pierścień aromatyczny do grupy CF_3 i eliminację jonu fluoru-



Schemat 24

kowego z utworzeniem reaktywnego układu chinoidowego, który w wyniku ataku zasady ulega hydrolizie, kolejno, do fluorku kwasowego, a następnie do kwasu karboksylowego [54].

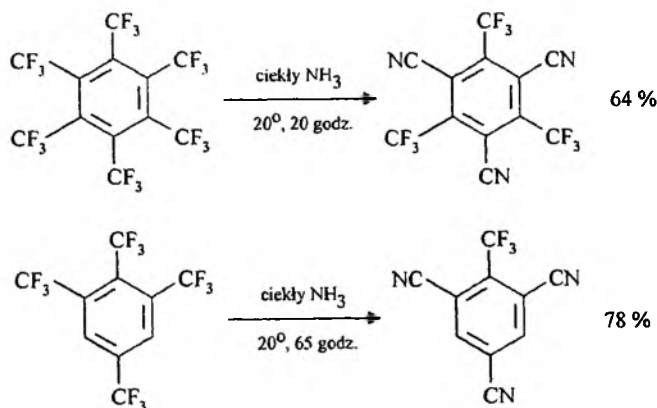
Podatność na zasadową hydrolizę wykazują także poli(trifluorometylo)aromaty. Heksakis(trifluorometylo)benzen pod działaniem wodno-etanolowego roztworu KOH w temperaturze pokojowej ulega etanolizacji do estru kwasu pentakis(trifluorometylo)benzoesowego [56]. Reakcja z metoksylenem sodowym następuje już w 0°C dając ilościowo ortoester, który hydrolizowany stężonym kwasem siarkowym przechodzi w pentakis(trifluorometylo)benzoesan metylowy [57] (schemat 25).



Schemat 25

W podobny sposób reaguje z metoksylenem sodowym pentakis(trifluorometylo)benzen i 1,2,4,5-tetrakis(trifluorometylo)benzen, lecz w tym ostatnim wypadku wymagane są bardziej ostre warunki reakcji [58].

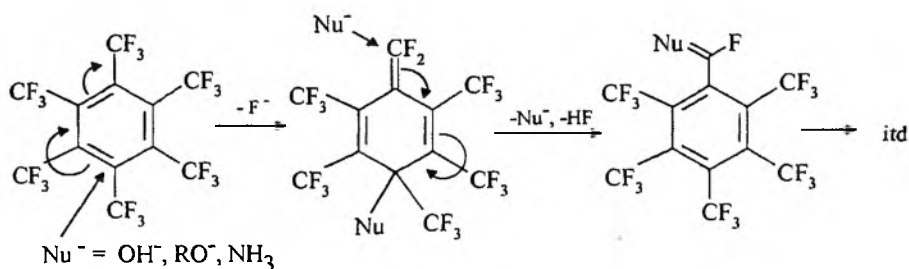
Heksakis- pentakis- i 1,2,3,5-tetrakis(trifluorometylo)benzeny reagują z ciekłym amoniakiem w temperaturze pokojowej, wymieniając trzy grupy CF₃, znajdujące się wzajemnie do siebie w położeniach *meta*, na grupy cyjanowe (schemat 26).



Schemat 26

Reaktywność tych związków maleje z malejącą liczbą grup CF_3 w pierścieniu aromatycznym, co wyraża się wymaganym czasem reakcji [59].

Przyczyny podatności poli(trifluorometylo)aromatów na działanie zasad należy upatrywać w obniżeniu gęstości elektronowej pierścienia aromatycznego w miarę rosnącej liczby elektronoakceptorowych podstawników trifluorometylowych, co umożliwia atak odczynników nukleofilowych bezpośrednio na aromatyczne atomy węgla. Mechanizm przemiany grup CF_3 poli(trifluorometylo)aromatów w grupy karboksylowe, estrowe lub cyjanowe jest w zasadzie podobny do omówionego już mechanizmu hydrolizy trifluorometylofenoli i amin. Różnica polega na tym, że w tym wypadku reakcja zaczyna się od ataku zewnętrznego nukleofila na pozycję *ipso* jednej z grup CF_3 , jak na schemacie 27.



Schemat 27

Pewną rolę odgrywają prawdopodobnie także względy termodynamiczne, tj. mniejsze steryczne zatłoczenie produktów w stosunku do substratów.

5. WPŁYW GRUPY CF_3 NA REAKTYWNOŚĆ ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

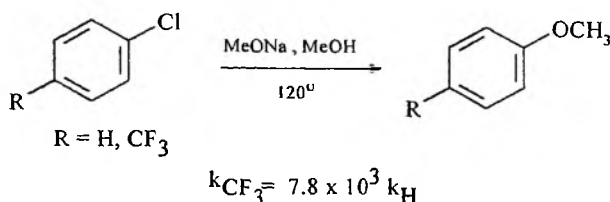
Grupa trifluorometylowa dzięki znacznemu ujemnemu efektowi indukcyjnemu w istotny sposób wpływa na reaktywność sąsiednich atomów i grup funkcyjnych (tab. 2). Kwas trifluorooctowy jest kwasem około dziesięć tysięcy

Tabela 2. Wartości $\text{p}K_a$ kwasów octowych i węglowodorów oraz wartości stałych Hammetta (δ_p) niektórych podstawników

Związek	$\text{p}K_a$ [60–62]	Związek	$\text{p}K_a$ [63]	Podstawnik	δ_p [64]
CH_3COOH	4,76	CH_4	40,0	F	0,06
CCl_3COOH	0,66	CF_3H	30,5	Cl	0,23
CF_3COOH	0,23	$(\text{CF}_3)_2\text{CFH}$	25,5	CF_3	0,54
$(\text{CF}_3)_3\text{COH}$	5,4	$(\text{CF}_3)_3\text{CH}$	21,0	CN	0,66
$K_{(\text{CF}_3\text{COOH})} = 10^4 K_{(\text{CF}_3\text{COOH})}$				NO_2	0,83

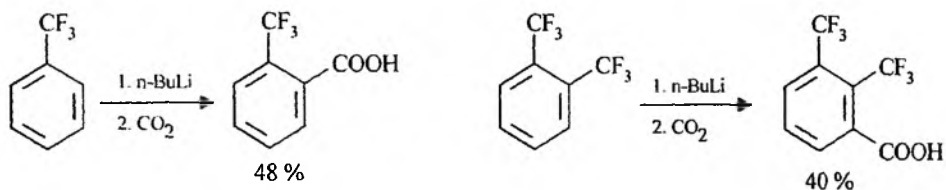
razy mocniejszym niż kwas octowy i kilkakrotnie mocniejszym niż kwas trichlorooctowy [60, 61]. Alkohol perfluoro-*tert*-butylowy jest niemal równie silnym kwasem jak kwas octowy [62]. Kwasowość alkanów szybko wzrasta w miarę zastępowania atomów wodoru w metanie atomami fluoru oraz grupami CF₃ [63]. Wartość stałej podstawnikowej δ_p grupy CF₃ jest zbliżona do wartości δ_p grupy cyjanowej i około dwukrotnie wyższa niż dla atomu chloru [64].

Wpływ grupy CF₃ na szybkość nukleofilowego podstawienia w pierścieniu aromatycznym ilustruje przykład reakcji chlorobenzenu i *p*-trifluorometylochlorobenzenu z metoksylianem sodowym (schemat 28); stosunek stałych szybkości obydwu reakcji wynosi 1:7800 [65].



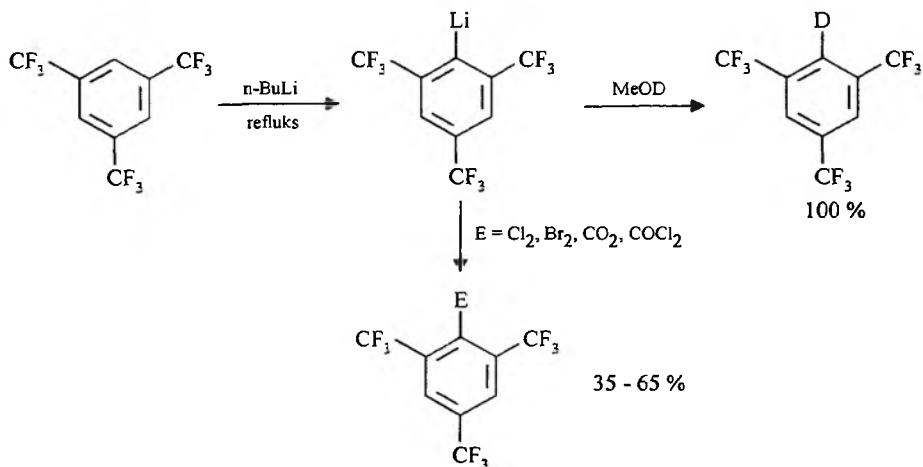
Schemat 28

Kwasowość aromatycznego atomu węgla w położeniu *orto* do grupy CF₃ jest na tyle wysoka, że ulega on bezpośredniemu litowaniu. Traktowanie trifluorometylobenzenu [66] i 1,2-bis(trifluorometylo)benzenu [67] butyllitem daje odpowiednie litopochodne, z których po karboksylacji otrzymano kwasy 2-trifluorometylobenzoowy i 2,3-bis-(trifluorometylo)-benzoowy (schemat 29).



Schemat 29

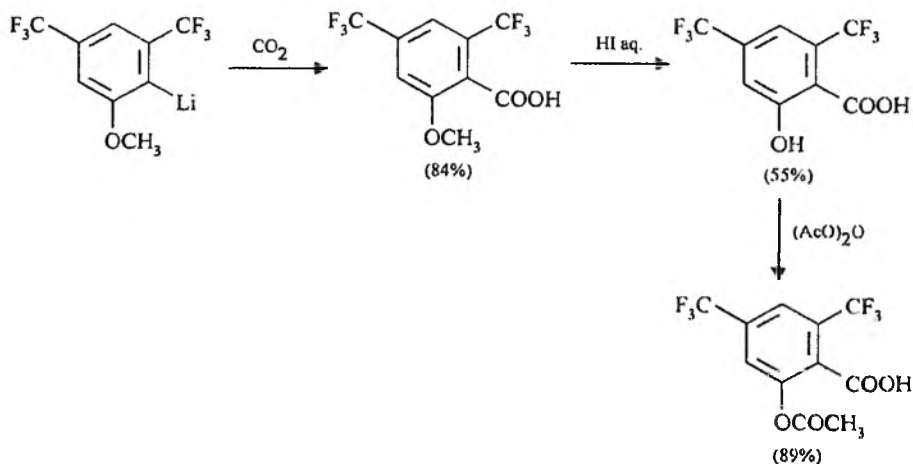
Szybkość wymiany wodor-lit i trwałość litopochodnych wzrasta ze wzrostem liczby grup CF₃ w pierścieniu aromatycznym; 1,3,5-tris(trifluorometylo)benzen ulega ilościowo litowaniu w temperaturze pokojowej dając niezwykle termicznie trwałe 2,4,6-tris(trifluorometylo)fenylolit. Nie ulega on zmianie podczas ogrzewania we wrzącym eterze lub *n*-heksanie. Związek ten reaguje w konwencjonalny sposób z elektrofilowymi odczynnikami, takimi jak np. chlorowce, CO₂, COCl₂, Me₃SiCl, dając odpowiednie pochodne [68] (schemat 30).



Schemat 30

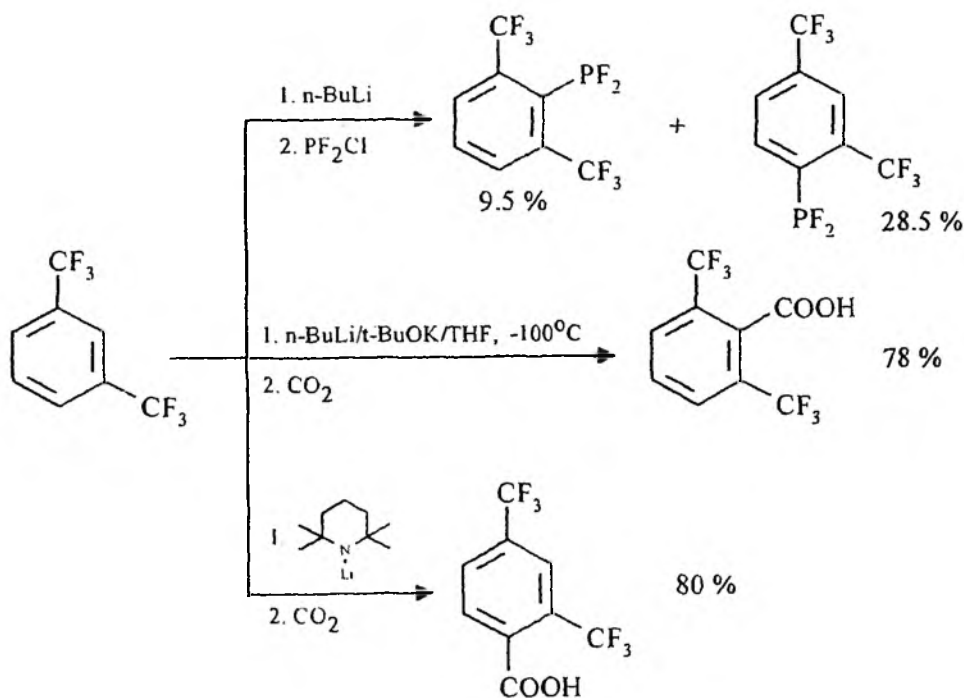
Niezwykłą trwałość 2,4,6-tris(trifluorometylo)fenylo-litu przypisano, na podstawie badań krystalograficznych, jego dimerycznej strukturze, w której każdy atom litu jest skoordynowany z dwoma atomami fluoru grup CF_3 i dwoma atomami węgla pierścienia benzenowego [69].

Inną trwałą termicznie litopochodną otrzymano z 3,5-bis(trifluorometylo)anizolu [70]. Związek ten ulega ilościowo litowaniu we wrzącym n -heksanie, przy czym podstawienie litem następuje wyłącznie w położeniu *orto* do grupy metoksylowej. Wszelkie próby wprowadzenia litu w pozycję 4, między grupami CF_3 , nie powiodły się. Przyczyną tego jest niewątpliwie zatłoczenie steryczne oraz silniejsza koordynacja cząsteczki alkilolitu przez atom tlenu grupy CH_3O niż przez atomy fluoru grup CF_3 . Litopochodną 3,5-bis(trifluorometylo)anizolu wykorzystano do syntezy wielu funkcyjnych pochodnych, m.in. kwasu 4,6-bis(trifluorometylo)acetylosalicylowego, pierwszej trifluorometylopochodnej aspiryny [70] (schemat 31).



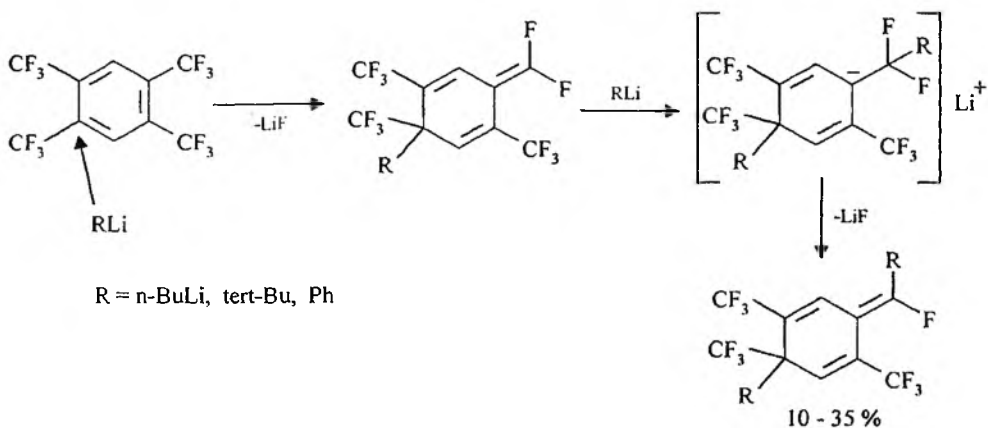
Schemat 31

Regioselektywność metalacji 1,3-bis(trifluorometylo)benzenu była przedmiotem kilku publikacji. Ze względu na kwasowość atomu wodoru, najbardziej kinetycznie uprzywilejowanym miejscem metalacji powinna być pozycja 2, między grupami CF₃, jednakże ze względu na warunki steryczne dominującym kierunkiem reakcji jest podstawienie wodoru w mniej zatłoczonej pozycji 4. W wyniku traktowania 1,3-bis(trifluorometylo)benzenu *n*-butylolem otrzymano mieszaninę 2,6- i 2,4-bis(trifluorometylo)fenylolitów w stosunku 1:3 [71]. Według autorów publikacji [72] zwiększenie aktywności odczynnika litującego dodatkiem tetrametylenoetylenodiaminy (TMEDA) prowadzi wyłącznie do kinetycznego produktu z atomem litu między grupami CF₃. Niestety, nie potwierdziły tego nasze eksperymenty. Praktycznie stuprocentową metalację w położeniu 2, między grupami CF₃, uzyskano przy użyciu odczynnika otrzymanego *in situ* z *n*-butylolitu i *tert*-butoksydanu potasowego („LICKOR”) w tetrahydrofuranie w temperaturze -100°C [73]. Po karboksylacji stałym dwutlenkiem węgla otrzymano z dobrą wydajnością kwas 2,6-bis(trifluorometylo)benzoesowy. Reakcja ta została z sukcesem wykorzystana w naszych pracach, omówionych w następnym paragrafie, w kierunku syntezy trifluorometylowych analogów aromatycznego karetenoidu, leku o nazwie etretinat. Selekttywne litowanie 1,3-bis(trifluorometylo)benzenu w pozycji 4 uzyskano, stosując sterycznie rozbudowany odczynnik, 2,2,6,6-tetrametylopiperdylołit [74] (schemat 32).



Schemat 32

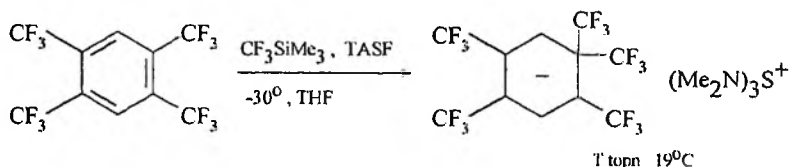
Wbrew oczekiwaniom okazało się, że obecność w pierścieniu benzenowym czterech grup CF_3 nie tylko nie ułatwia wymiany wodór-lit, lecz wręcz ją uniemożliwia. Działanie różnych odczynników litujących na 1,2,4,5-tetrakis(trifluorometylo)benzen prowadzi niezmiennie do ataku nukleofilowego odczynnika na pozycję *ipso* jednej z grup CF_3 i eliminacji jonu fluorkowego z przeciwległej lub sąsiedniej grupy CF_3 , według mechanizmu podobnego do opisanego w poprzednim paragrafie dla reakcji poli(trifluorometylo)benzenów z zasadami. Wynikiem przedstawionych na schemacie 33 sekwencji reakcji jest dearomatyzacja substratu z utworzeniem pochodnej 3,6-cykloheksadienylidenu-1 [75].



Schemat 33

W identyczny sposób reaguje z odczynnikami alkilolitowymi 1,2,3,5-tetrakis(trifluorometylo)benzen, z tym że w tym wypadku, wskutek ataku zarówno na pozycję 2, jak i 5, powstają znacznie bardziej złożone mieszaniny produktów [76]. W podobny sposób zachowuje się także 1,2,3-tris(trifluorometylo)benzen [77]. Wyjaśnienia nietypowego przebiegu reakcji poli(trifluorometylo)aromatów z odczynnikami alkilolitowymi dostarczyły wyniki semiempirycznego modelowania tych reakcji [77].

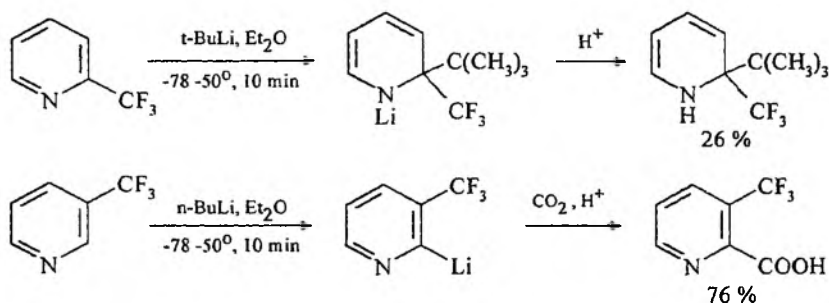
Potwierdzeniem przedstawionego mechanizmu jest reakcja 1,2,4,5-tetrakis(trifluorometylo)benzen z trimetylo-trifluorometylosilanem w obecności tris-(dimetyloamino)fluorku siarki (TASF). Odczynnik ten jest kryptoanionem



Schemat 34

trifluorometylowym. W reakcji tej otrzymano trwałą sól anionu pentakis(trifluorometylo)fenylowego (schemat 34), której budowę jednoznacznie ustalono metodami spektralnymi [78].

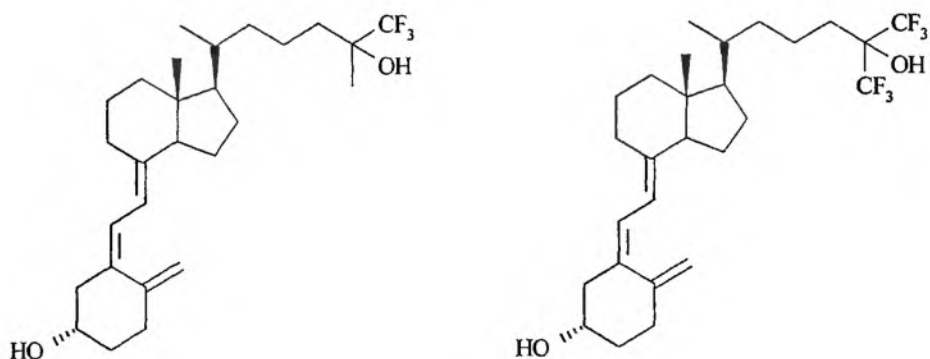
W interesujący sposób wpływają grupy trifluorometylowe na przebieg reakcji alkilolitów z pierścieniem pirydynowym [79]. 2-Trifluorometylopirydyna, 2,6-bis(trifluorometylo)pirydyna oraz 2,4,6-tris(trifluorometylo)pirydyna reagują z odczynnikami alkilolitowymi, podobnie jak nie podstawiona pirydyna, przyłączając cząsteczkę alkilolitu do formalnie podwójnego wiązania azot-węgiel z lokalizacją metalu na atomie azotu. Jednakże, 3-trifluorometylopirydyna i 3,5-bis(trifluorometylo)pirydyna ulegają bezpośredniemu litowaniu z utworzeniem 2-litopochodnych. Stwarza to dogodną drogę syntezy funkcyjnych pochodnych, np. kwasów trifluorometylo-2-pirydynokarboksylowych (schemat 35). Odmienność kierunku reakcji nie podstawionej pirydyny i 3-trifluorometylopirydyny jest przypuszczalnie wynikiem różnej kwasowości atomu wodoru w pozycji 2 tych związków.



Schemat 35

6. TRIFLUOROMETYLOWE ANALOGI ZWIĄZKÓW NATURALNYCH

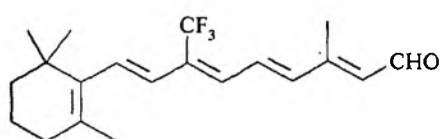
Od wielu lat dość dużo uwagi poświęca się syntezie analogów związków naturalnych, w których grupy metylowe są zastępowane grupami trifluorometylowymi. Celem tych prac jest pozyskanie materiału do badań wpływu tej zamiany na własności biologiczne. Witamina D₃ jest związkiem, który odgrywa zasadniczą rolę w metabolizmie wapnia i fosforu, zapobiega obniżaniu poziomu tych pierwiastków we krwi oraz odwapnieniu kości. Jest ona stosowana w leczeniu tęczy, choroby występującej nieraz po operacji tarczycy. Stwierdzono, że trifluorometylowe oraz bis(trifluorometylowe) analogi witaminy D₃ [1, 80] wykazują, odpowiednio, osiem i dwadzieścia razy większą aktywność (schemat 36). Efekt ten przypisywany jest wolniejszemu metabolizmowi fluorowanych witamin D.

25-Hydroksy-26,26,26-trifluorowitamina D₃25-Hydroksy-26,26,26,27,27,27-heksa-
fluorowitamina D₃

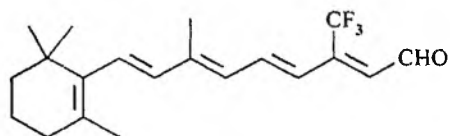
Schemat 36

Jednym z syntetycznych celów są trifluorometylowe analogi retinalu, aldehydowej formy witaminy A (schemat 37). Przeprowadzono totalne syntezy analogów retinalu z grupami CF₃ w pozycji 7 lub 13 [80] łańcucha polienowego, a także w pozycji 2 [8] lub 6 [82] pierścienia cykloheksenowego. W syntezach tych grupy CF₃ wbudowywano do cząsteczki, stosując jako syntony trifluorometylowe pochodne acetonu, kwasu octowego i kwasu metakrylowego: CF₃COOEt, CF₃COOCH₃, CF₃COCF₃, CH₂=C(CF₃)COOH.

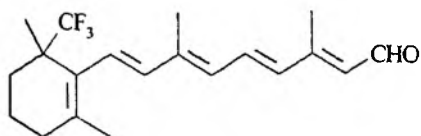
Witaminy A, oprócz kluczowej roli w procesach widzenia i wzrostu, wykazują także własności przeciwrakowe. Kwas retenowy i jego pochodne są skute-



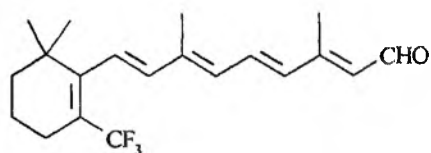
19,19,19-Trifluororetinal



20,20,20-Trifluororetinal



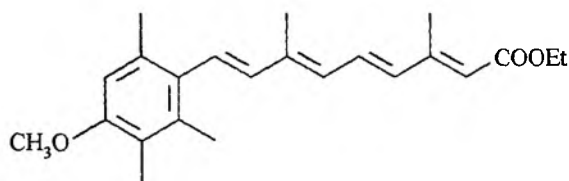
16,16,16-Trifluororetinal



18,18,18-Trifluororetinal

Schemat 37

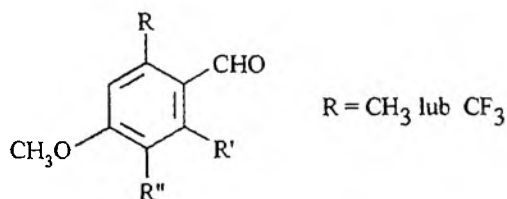
czynnymi lekami przeciwko różnym dermatologicznym schorzeniom, takim jak rak skóry, łuszczyca, trądzik, brodawki. Stwierdzono jednak, że w leczeniu tych chorób znacznie aktywniejsze od kwasu retenowego są aromatyczne karetenoidy, w których łańcuch polienowy zakończony jest nie pierścieniem trimetylocykloheksenowym, lecz *p*-metoksytrimetylofenylowym [83]. Etretinat (Tigason®), ester etylowy fenylogo analogu kwasu retenowego (schemat 38), jest stosowany jako niezwykle skuteczny lek przeciwko łuszczycy. Ujemną cechą tego leku są występujące niekiedy efekty zwyrodnieniowe, spowodowane przypuszczalnie obecnością bogatego w elektrony pierścienia aromatycznego.



Etretinat

Schemat 38

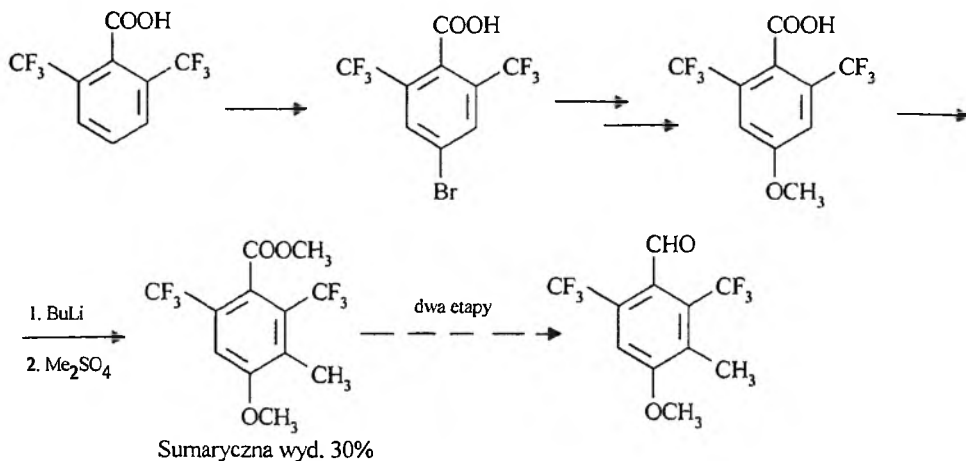
W ramach wspomnianego we wstępie programu COST Action D2, Zespół Związków Fluoroorganicznych PAN prowadzi prace nad syntezą analogów etretinatu, w których grupy metylowe pierścienia benzenowego mają być kolejno zamieniane jedną, dwoma i trzema grupami trifluorometylowymi (7 związków). Zakłada się, że zamiana grup CH₃ grupami CF₃, dzięki obniżeniu gęstości elektronowej pierścienia aromatycznego, przyczyni się do polepszenia właściwości terapeutycznych etretinatu. Kluczowym etapem zamierzonych syntez jest opracowanie sposobów otrzymywania odpowiednio podstawionych aldehydów benzoesowych:



Schemat 39

Początkowo jako substrat wybrano związek zawierający już trzy podstawniki w pierścieniu, tj. 3,5-bis(trifluorometylo)anizol, jednak wszelkie próby funkcjonalizacji tego związku w położeniu 4 zakończyły się niepowodzeniem; metalacja pierścienia następowała niezmiennie w położeniach *orto* do grupy metoksyowej. Fakt ten wykorzystano do opisanej w paragrafie 5 syntezy kwasu 4,6-bis(trifluorometylo)acetylosalicylowego [70]. W celu uniknięcia przeważa-

jącego wpływu kierującego grupy metoksylovej, w dalszej pracy syntezę rozpoczęto od funkcjonalizacji 1,3-bis(trifluorometylo)benzenu. Poddając ten związek metalacji metodą Schlossera [73] (paragraf 5), otrzymano kwas 2,6-bis(trifluorometylo)benzoesowy, który następnie przeprowadzono (według schematu 40) w ester zawierający wszystkie potrzebne podstawniki w pożądanych pozycjach [84].



Schemat 40

Prace nad przemianą otrzymanego estru do aldehydu, a także nad syntezą kolejnych związków z tej serii, są w toku. Planuje się również syntezę pożądanych aldehydów metodą konstrukcji pierścienia benzenowego z fragmentów zawierających niezbędne podstawniki.

ZAKOŃCZENIE

Niniejsza publikacja nie pretenduje do miana systematycznej pracy przeglądowej. Na wybranych przykładach omówiono najbardziej charakterystyczne własności trifluorometylo pochodnych oraz ich zastosowania. Intencją autora jest zwrócenie uwagi szerokiego grona chemików na mało znaną, a jeszcze mniej uprawianą w kraju tematykę związków fluoroorganicznych. Wybór tematu jest naturalną konsekwencją bieżących zainteresowań autora i prac prowadzonych w Zespole VI IChO PAN.

Oprócz trifluorometylo pochodnych na szczególną uwagę zasługują także monofluoropochodne, które w równym lub nawet większym stopniu znajdują się w obszarze zainteresowania chemii medycznej i farmacji. Porównywalne wymiary atomów fluoru i wodoru (różnica promieni van der Waalsa = 0,15 Å) sprawiają, że atomy te są wzajemnie wymienne bez konsekwencji sterycznych i nie są rozróżniane przez receptory biologiczne. Własności biologiczne

monofluoropochodnych i ich zastosowania w medycynie zostały szczegółowo omówione w cytowanych w niniejszej publikacji monografiach [1, 2, 80].

Trzecią grupą związków fluoroorganicznych o praktycznym znaczeniu są alifatyczne związki poli- i perfluorowane. Mają one zastosowanie w technice jako tworzywa sztuczne, wysokoaktywne środki powierzchniowo czynne, oleje i smary odporne na wysokie i niskie temperatury oraz czynniki chemiczne, płyny transformatorowe o wysokiej stałej dielektrycznej i wysokim współczynnikiem przewodzenia ciepła oraz liczne inne zastosowania [2, 85]. Jedną z najbardziej interesujących właściwości perfluoroalkanów i perfluoroamin jest ich zdolność do rozpuszczania znacznych ilości gazów, przede wszystkim tlenu i dwutlenku węgla, co zostało wykorzystane w pracach nad środkami zastępczymi krwi [1].

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A. J. Elliott, [w:] *Biomedical Aspects of Fluorine Chemistry*, red. R. Filler, Y. Kobayashi, rozdz. 3, Elsevier Biomedical Press, Amsterdam, Kodansha Ltd., Tokyo, 1982.
- [2] *Organofluorine Chemicals and Their Industrial Applications*, red. R. E. Banks, Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1979; a) R. Filler, rozdz. 6; b) G. T. Newbold, rozdz. 8; c) G. Wolfrum, rozdz. 10.
- [3] M. A. McClinton, D. A. McClinton, *Tetrahedron*, 1992, **48**, 6555.
- [4] E. Klauke (Bayer AG), wykład w IChO PAN, Warszawa, 1979.
- [5] M. Charton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 615.
- [6] M. Schlosser, D. Michel, *Tetrahedron*, 1996, **52**, 99 i odnośniki tamże.
- [7] W. A. Sheppard, C. M. Sharts, *Organic Fluorine Chemistry*, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1969. a) rozdz. 2. b) rozdz. 4.
- [8] K. Paciorek, [w:] *Fluoropolymers*, red. L. A. Wall, rozdz. 10, J. Wiley & Sons, New York, 1972.
- [9] B. F. Malichenko, *Ftorsoderzhashchiye Poliamidy i Poliuretany*, Naukova Dumka, Kiev, 1977.
- [10] F. Swarts, *Bull. Acad. Roy. Belg*, 1898, 375; 1920, 389.
- [11] E. Klauke, A. Marhold, *J. Fluorine Chem.*, 1981, **18**, 281.
- [12] C. W. Tullock, F. S. Fawcett, W. C. Smith, D. D. Coffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 539.
- [13] G. A. Boswell, W. C. Ripka, R. M. Scribner, W. C. Tullock, *Organic Reactions*, 1974, **21**, 1.
- [14] Chia-Lin, J. Wang, *Organic Reactions*, 1985, **34**, 319.
- [15] *Chemistry of Organic Fluorine Compounds II. A Critical Review*, red. M. Hudlický, A. E. Pavlath, ACS Monograph 187, Washington CD, 1995; a) W. Dmowski, rozdz. 3, s. 199–253; b) W. H. Gumprecht, rozdz. 4, s. 422–445.
- [16] W. Dmowski, *J. Fluorine Chem.*, 1986, **32**, 255.
- [17] W. Dmowski, *ibid.*, 1993, **65**, 139.
- [18] W. Dmowski, *Polish J. Chem.*, 1994, **68**, 2175.
- [19] V. C. R. McLoughlin, J. Thrower, *Tetrahedron*, 1969, 5921.
- [20] Y. Kobayashi, K. Yamamoto, I. Kumadaki, *Tetrahedron Lett.*, 1979, **42**, 4071.
- [21] K. Matsui, E. Tobita, M. Ando, K. Kondo, *Chem. Lett.*, 1981, 1719.
- [22] H. Suzuki, Y. Yoshida, A. Osuka, *ibid.*, 1982, 135.

- [23] G. E. Carr, R. D. Chambers, T. F. Holmes, D. G. J. Parker, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1988, 921.
- [24] H. Urata, T. Fuchikami, *Tetrahedron Lett.*, 1991, 32, 91.
- [25] V. V. Bardin, A. A. Kolomieitsev, G. G. Furin, Yu. L. Yagupolskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1990, 1693.
- [26] E. S. Huyser, E. Bedard, *J. Org. Chem.*, 1964, 29, 1588.
- [27] A. B. Cowell, C. Tamborski, *J. Fluorine Chem.*, 17, 345.
- [28] Y. Kobayashi, I. Kumadaki, A. Ohsawa, S. I. Murakami, T. Nakao, *Chem. Pharm. Bull.*, 1978, 26, 1247.
- [29] H. Kimoto, S. Fuji, L. A. Coen, *J. Org. Chem.*, 1982, 47, 2867.
- [30] Y. Girard, J. Atkinson, P. C. Belanger, J. J. Fuentes, J. Rokach, C. S. Rooney, D. C. Remy, C. A. Hunt, *ibid.*, 1983, 48, 3220.
- [31] M. Yoshida, T. Yoshida, M. Kobayashi, N. Kamigata, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1989, 909.
- [32] H. Sawada, M. Nakayama, M. Yoshida, T. Yoshida, N. Kamigata, *J. Fluorine Chem.*, 1901, 46, 423.
- [33] B. Langlois, E. Lauret, N. Roidot, *Tetrahedron Lett.*, 1991, 32, 7525.
- [34] M. Tordeux, B. Langlois, C. Wakselman, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1990, 2293.
- [35] K. Uneyama, S. Watanabe, Y. Tokunaga, K. Kitagawa, Y. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1992, 65, 1976, i odnošniki tamže.
- [36] K. Uneyama, *Tetrahedron*, 1991, 47, 555, i odnošniki tamže.
- [37] W. Dmowski, A. Biernacki, *J. Fluorine Chem.*, 1996, 78, 193.
- [38] L. Hein, D. Cech, *Z. Chem.*, 1977, 17, 415; *Chem. Abstr.*, 1978, 88, 37747s.
- [39] T. Umemoto, S. Ishihara, *Tetrahedron Lett.*, 1990, 31, 3579.
- [40] G. K. S. Prakash, R. Krishnamurti, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 393.
- [41] R. Krishnamurti, D. R. Bellew, G. K. S. Prakash, *J. Org. Chem.*, 1991, 56, 984.
- [42] J. T. Welch, S. Eswarakrishnan, *Fluorine in Bioorganic Chemistry*, J. Wiley & Sons, New York, 1991.
- [43] M. Hudlický, *Chemistry of Organic Fluorine Compounds*, Pergamon Press, 1961.
- [44] M. Hudlický, *Organic Fluorine Chemistry*, Plenum Press, New York, 1971.
- [45] K. Uneyama, O. Morimoto, N. Nanbu, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30, 109.
- [46] W. Dmowski, *J. Fluorine Chem.*, 1982, 20, 589.
- [47] W. Dmowski, *Synthesis*, 1983, 396.
- [48] W. Dmowski, M. Kamiński, *J. Fluorine Chem.*, 1982, 23, 219.
- [49] C. Walsh, *Tetrahedron*, 1982, 38, 871.
- [50] W. Dmowski, J. Porwisiak, *J. Fluorine Chem.*, 1993, 60, 233.
- [51] R. G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, 69, 2346.
- [52] R. Belcher, M. Stacey, A. Sykes, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc.*, 1954, 3846.
- [53] L. M. Yagupolskii, S. M. Shein, M. I. Krasnoselskaya, S. N. Solodushenkov, *Zh. Obshch. Khim.*, 1965, 35, 1261.
- [54] Y. Kobayashi, I. Kumadaki, *Acc. Chem. Res.*, 1978, 11, 197.
- [55] Xuhong Qian, Shuyou Liu, *J. Fluorine Chem.*, 1996, 79, 9.
- [56] J. F. Harris, R. D. Hardner, *J. Org. Chem.*, 1960, 25, 633.
- [57] L. M. Yagupolskii, V. G. Lukmanow, L. A. Alekseeva, *Zh. Org. Khim.*, 1976, 12, 470.
- [58] J. Porwisiak, *Praca doktorska*, s. 126, Instytut Chemii Organicznej PAN, Warszawa, 1994.
- [59] L. M. Yagupolskii, V. G. Lukmanow, V. N. Boiko, L. A. Alekseeva, *Zh. Org. Khim.*, 1977, 13, 2388.
- [60] D. F. Loncrini, *Adv. Fluorine Chem.*, 1970, 6, 43.
- [61] S. K. De, S. R. Palit, *Adv. Fluorine Chem.*, 1970, 6, 69.
- [62] B. L. Dyatkin, E. P. Mochalina, I. L. Knunyants, *Tetrahedron*, 1965, 21, 2291.

- [63] E. D. Laganis, D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 6633.
- [64] C. Hansh, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.*, 1991, **91**, 165.
- [65] S. H. Shein, A. V. Efstifeer, *Zh. Obshch. Khim.*, 1968, **38**, 492.
- [66] J. D. Roberts, D. Y. Curtin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 1658.
- [67] L. M. Yagupolskii, A. I. Burmakov, L. A. Alekseeva, B. V. Kunshenko, *Zh. Org. Khim.*, 1973, **9**, 689.
- [68] G. E. Carr, R. D. Chambers, T. F. Holmes, D. G. Parker, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1988, 921.
- [69] D. Stalke, K. H. Whitmore, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 833.
- [70] W. Dmowski, K. Piasecka-Maciejewska, *J. Fluorine Chem.*, 1996, **78**, 59.
- [71] L. Heuer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *J. Fluorine Chem.*, 1990, **46**, 243.
- [72] J. Escudie, C. Couret, H. Ranaivonjatoro, M. Lazrag, J. Satge, *Phosphorus and Sulphur*, 1987, **31**, 27.
- [73] M. Schlosser, G. Katsoulos, S. Takagishi, *Synlett*, 1990, 747.
- [74] R. Masciadri, *Eur. Pat. Appl.*, Ep 442.340 (1991); *Chem. Abstr.*, 1991, **115**, 182797p.
- [75] W. Dmowski, J. Porwisiak, *J. Fluorine Chem.*, 1992, **59**, 321.
- [76] W. Dmowski, J. Porwisiak, J. Krajewski, A. Mishnyov, A. Kemme, *J. Fluorine Chem.*, 1993, **62**, 321.
- [77] H. Koroniak, P. Fiedorow, W. Dmowski, J. Porwisiak, *J. Mol. Struct.*, 1995, **351**, 187.
- [78] A. A. Kolomeitsev, V. N. Movchun, Y. L. Yagupolskii, J. Porwisiak, W. Dmowski, *Tetrahedron*, 1992, **33**, 6191.
- [79] J. Porwisiak, W. Dmowski, *Tetrahedron*, 1994, **50**, 12259.
- [80] J. T. Welch, *Tetrahedron*, 1987, **43**, 3123, i odnośniki tamże.
- [81] V. J. Rao, F. Derguini, K. Nakanishi, T. Taguchi, A. Hosoda, Y. Hanzawa, Y. Kobayashi, C. Pande, R. H. Callender, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 6077.
- [82] Y. Hanzawa, M. Suzuki, Y. Kobayashi, T. Taguchi, *J. Org. Chem.*, 1991, **56**, 1718.
- [83] H. Mayer, W. Bollag, R. Hänni, R. Rüegg, *Experientia*, 1978, **34**, 1105.
- [84] W. Dmowski, K. Piasecka-Maciejewska, publikacja w przygotowaniu.
- [85] *Fluorine Chemistry: A comprehensive Treatment*, red. M. Howe-Grant, *Encyclopedia Reprint Series*, J. Wiley & Sons, New York, 1995.

Praca wpłynęła do Redakcji 29 października 1996 r.

**ZASTOSOWANIE ENZYMÓW
DO OTRZYMYWANIA CZYSTYCH OPTYCZNIE
FORM α -AMINOKWASÓW**
**ENZYMATIC SYNTHESIS
OF OPTICALLY PURE α -AMINO ACIDS**

Ewa Żymańczyk-Duda, Barbara Lejczak

*Institut Chemii Organicznej, Biochemii i Biotechnologii Politechniki Wrocławskiej,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław*

Abstract

1. Enzymatyczny rozdział racemicznych mieszanin DL-aminokwasów lub ich pochodnych
 2. Enzymatyczna synteza czystych optycznie form aminokwasów z achiralnych substratów
 3. Inwersja konfiguracji
- Piśmiennictwo cytowane
-

ABSTRACT

One of the attractions of using enzymes for chemical synthesis is the control of stereochemistry, which results in optically active products. The other advantage is that only minimal protection-deprotection steps are involved. The possibility of using enzymes in non-aqueous media or biphasic mixtures of water and organic solvent increases the number of possible substrates which can be used. The main disadvantages of enzymes as catalysts in chemical syntheses are their rather high price, low stability at higher temperatures and extreme pH values. These, however, can be omitted or, at least, minimized by the use of crude preparations, by proper immobilization techniques or the use of the whole cells of microorganisms overproducing the desired enzyme. Enzymatic methods of the synthesis of the products of defined stereochemistry become more and more popular among chemists, being the most widely used for the preparation of optically pure α -amino acids. These compounds are finding increasing utility in the synthesis of pharmaceuticals, production of agricultural products, food industry and material science. Selective synthesis of pure enantiomers of α -amino acids can be achieved by means of the enzymatic kinetic resolution of the racemic mixtures of D,L α -amino acids or its derivatives (namely by esterification, transesterification, acylation, oxidative deamination or hydrolysis) or enantiomerically catalysed condensation of achiral substrates.

The purpose of this article is to review enzymatic methods used in the synthesis of α -amino acids in their optically active form and to present the most representative examples of this approach.

Zrozumienie mechanizmu działania i wynikająca z niego umiejętność wykorzystania zalet enzymów umożliwiają ich zastosowanie w syntezie organicznej.

Najbardziej atrakcyjną dla chemika cechą katalizy enzymatycznej jest jej enancjo- i regioselektywność oraz, w większości wypadków, brak reakcji ubocznych. Znaczne przyspieszenie szybkości reakcji z udziałem biokatalizatorów następuje przez obniżenie energii aktywacji. Często nie oznacza jednak wyraźnego skrócenia czasu reakcji, szczególnie gdy reakcje enzymatyczne przebiegają w warunkach нефизjologicznych. Zatem są one często wielogodzinne lub nawet kilkudniowe, co jest następstwem stosowania niespecyficznych dla danego enzymu substratów lub też nietypowych warunków reakcji. Konsekwencją tego jest niekiedy uzyskiwanie produktów reakcji z niskimi wydajnościami. Wadę tę równoważy fakt, że uzyskuje się produkty o wysokiej czystości optycznej.

Gdy w syntezie organicznej używa się substratów zawierających kilka grup reaktywnych, konieczna jest ochrona ich grup funkcyjnych. Zaletą syntez enzymatycznych jest możliwość wykorzystania substratów z nie chronionymi grupami funkcyjnymi [1, 2]. W tych warunkach często obserwuje się jednak znaczny spadek wydajności reakcji.

Najlepszym środowiskiem reakcji dla katalizy enzymatycznej są roztwory wodne, tworzone przez bufony o pH optymalnym dla danego enzymu, pożądane są także niewielkie stężenia substratów. Ogranicza to rodzaj stosowanych substratów i często utrudnia wydzielenie produktów.

Niektóre z wymienionych ograniczeń syntezy enzymatycznej eliminuje się przez zmianę środowiska reakcji, a mianowicie stosując układy dwufazowe, tworzone przez mieszaniny odpowiedniego buforu i rozpuszczalnika organicznego, lub wprost używając układów praktycznie bezwodnych, w których woda stanowi do kilku procent objętościowego medium reakcyjnego [2, 3]. Pozwala to znacznie zwiększyć różnorodność substratów, na przykład stosować związki nierozpuszczalne lub słabo rozpuszczalne w wodzie. Co więcej, rozwiązanie to ułatwia izolowanie produktów reakcji. Przy odpowiednio zaprojektowanym układzie przechodzą one do fazy organicznej medium reakcyjnego, skąd łatwo je wydzielić. Obecność rozpuszczalnika organicznego powoduje w wielu wypadkach wzrost termostabilności enzymu, często pozwala wpływać na jego enancjoselektywność [4, 5], a także eliminuje niepożądane reakcje hydrolizy lub wręcz umożliwia katalizowanie reakcji odwrotnych do zachodzących w komórkach [3]. Stosowanie układów dwufazowych lub bezwodnych wymaga jednak rozwiązania problemu stabilności enzymu. Ponieważ enzymy wymagają minimalnej ilości wody do zachowania właściwej konformacji, warunkującej aktywność, stosuje się rozpuszczalniki o określonej hydrofobowości, nie naruszające otoczki hydratacyjnej enzymu. Dobre efekty daje stosowanie enzymów liofilizowanych i immobilizowanych. Liofilizacja biokatalizatora z buforu o optymalnym pH pozwala otrzymać go w najbardziej aktywnej formie. Immobilizacja – kowalencyjne lub niekowalencyjne wiązanie biokatalizatora z nośnikiem – jest jedną z metod ochrony natywnej struktury enzymów w obecności rozpuszczalni-

ków niekorzystnie wpływających na ich aktywność [6]. Powoduje wzrost ich termostabilności poprzez usztywnienie konformacji, stwarza także możliwość wykorzystania enzymów w procesach ciągłych.

Wiele z enzymów stosowanych obecnie w syntezie organicznej wymaga kofaktorów, takich na przykład jak dinukleotyd nikotynoamidoadeninowy (NAD) czy dinukleotyd flawinowy (FAD). Związki te są bardzo kosztowne i dlatego nie stosuje się ich w ilościach stechiometrycznych. Regeneracja kofaktora poprzez zastosowanie dodatkowego systemu enzymów jest jednym ze sposobów rozwiązania tej niedogodności.

Koszty procesów prowadzonych z udziałem czystych enzymów obniża się, stosując innego rodzaju biokatalizatory. Mogą to być surowe preparaty enzymatyczne, które zawierają pożądane enzymy i białka o innych aktywnościach lub też całe komórki mikroorganizmów, o których wiadomo, że są zdolne do przeprowadzenia określonej biotransformacji. Jednak takie rozwiązania prowadzą często do powstawania produktów ubocznych, do problemów z izolacją oczekiwanych związków oraz, w wypadku stosowania mikroorganizmów, wymagają opracowania metody oddzielenia metabolitów i biomasy.

Biorąc pod uwagę wymienione cechy biokatalizy wyraźnie widać, że możliwość jej zastosowania jest niezwykle cenna, gdy produktami reakcji enzymatycznych są związki czyste optycznie, których otrzymanie metodą syntezy chemicznej jest szczególnie trudne i pracochłonne.

Dziedziną chemii organicznej wykorzystującą w coraz szerszym zakresie katalizę enzymatyczną jest chemia aminokwasów i peptydów.

α -Aminokwasy są jedną z głównych klas produktów naturalnych. Ich optycznie czyste formy są niezbędne w ochronie zdrowia, a szczególnie w przemyśle farmaceutycznym i diagnostyce medycznej. Ich polimery – peptydy – stosuje się na szeroką skalę także w przemyśle spożywczym jako środki podnoszące walory smakowe i zapachowe żywności [7].

Selektywne otrzymywanie enancjomerów aminokwasów możliwe jest na drodze enzymatycznego, kinetycznego rozdziału racemicznych mieszanin DL-aminokwasów lub ich pochodnych czy przez ich enzymatyczną syntezę z achiralnych substratów. Zestawienie tych metod podano w tab. 1.

Celem opisania efektów reakcji enzymatycznych zastosowano w pracy następujące terminy:

nadmiar enancjomeryczny (ee) – wyrażany (jako % ee) wzorem: $\frac{([R] - [S])}{([R] + [S])} \times 100\%$, gdzie R i S są ilościami poszczególnych enancjomerów;

czystość optyczna – wyrażana wzorem: $\frac{[a]_{\text{obserwowane}}}{[a]_{\text{maksymalne}}} \times 100\%$, gdzie $[a]_{\text{obserwowane}}$ jest skręcalnością optyczną próbki w określonych warunkach, $[a]_{\text{maksymalne}}$ jest właściwą skręcalnością optycznie czystej substancji w identycznych warunkach;

stopień konwersji – wyraża ilościowo procent przereagowania substratu.

Tabela 1. Podział metod otrzymywania enancjomerów α -aminokwasów

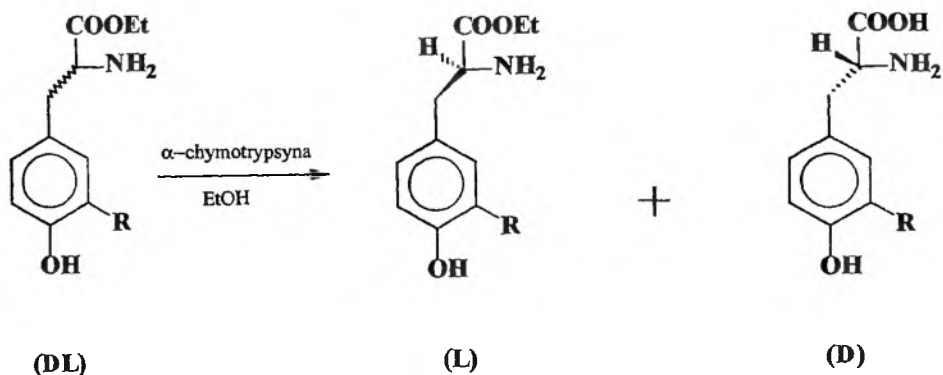
Typ substratu	Rozdział mieszanin racemicznych			Synteza z achiralnych substratów		
	α -amino-kwasy	pochodne amino-kwasów: amidy lub estry	pochodne hydantoin	α -keto-kwasy	fenol lub katechol oraz keto-kwas i grupa aminowa	związki zawierające wiązanie —C=C—
Rodzaj reakcji	1. estryfikacja 2. acylowanie 3. oksydacyjna deaminacja	1. hydroliza 2. transestryfikacja	1. hydroliza	1. reduktywne aminacje	1. kondensacja fragmentów	1. addycja amoniaku do wiązania podwójnego
Stosowane enzymy	1. proteazy 2. oksydazy 3. aminocylazy	1. proteazy 2. esterazy 3. lipazy	1. hydantoinazy	1. dehydrogenazy 2. transaminazy	1. liazy	1. amoniakolizy

1. ENZYMATYCZNY ROZDZIAŁ RACEMICZNYCH MIESZANIN DL-AMINOKWASÓW LUB ICH POCHODNYCH

Te metody wykorzystywane powszechnie w celu otrzymania optycznie czystych aminokwasów obejmują wiele typów reakcji katalizowanych przez różne grupy enzymów. Ich substratami są racemiczne mieszaniny aminokwasów lub ich pochodnych, takich jak estry lub amidy.

Jedną z grup enzymów używanych powszechnie w tym celu są hydrolazy. I tak przykładem zastosowania enzymów w reakcjach enancjoselektywnej hydrolizy racemicznych estrów α -aminokwasów może być wykorzystanie α -chymotrypsyny do rozdziału estrów etylowych DL-tyrozyny i DL-3,4-dihydroksyfenyloalaniny (DL-dopa) (rys. 1). Reakcje te prowadzi się w układach zawierających wodę i mieszający się z nią rozpuszczalnik organiczny, jak THF czy etanol [8–10]. Zastosowanie rozpuszczalników organicznych pozwalało na rozpuszczenie w mieszaninie reakcyjnej nierozpuszczalnego w wodzie substratu reakcji. Produkty o wysokich czystościach optycznych (90–99%) uzyskano jednak z wydajnościami nie wyższymi niż 25%.

Innym przykładem może być zastosowanie dwóch innych proteinaz: subtylizyny Carlsberg (alkalicznej proteazy A) i subtylizyny BPN' do enancjoselektywnej hydrolizy estrów etylowych DL-aminokwasów, takich jak: tyrozyna, fenylalanina, tryptofan, alanina, walina, leucyna, treonina, *p*-chlorofenyloalanina, dopa, fenyloglicyna, kwas 2-aminomasłowy, kwas 2-aminopentanowy

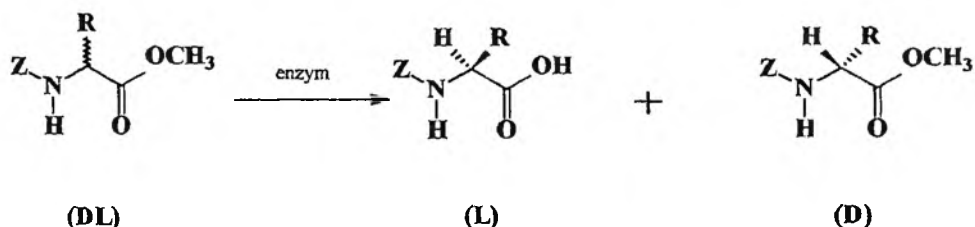


R: H—; HO—

Rys. 1

i kwas 2-aminoheksanowy. Reakcje te prowadzono w roztworach wodno-acetonitrylowych [8–10], stosując stosunkowo łagodne warunki reakcji (30°C, 24 h). Mimo tego, że wydajność reakcji często była niewielka (np. w wypadku alaniny 9%), uzyskiwano produkty o czystości optycznej 77–86%.

W syntezach organicznych często stosuje się „Alkalazę” – preparat enzymatyczny uzyskiwany z wyselekcjonowanego szczepu *Bacillus licheniformis*. Głównym jej składnikiem jest subtylizyna Carlsberg (alkaliczna proteaza A) [11]. „Alkalaza” okazała się dobrym biokatalizatorem reakcji hydrolizy racemicznych mieszanin estrów metylowych N-zablokowanych- α -amino-kwasów [11–13]. Reakcje prowadzono w dwuskładnikowych układach (woda/dioksan oraz woda/*t*-butanol), gdzie frakcją wodną stanowił bufor o pH 8,2 [12]. Katalizowane w tych warunkach przez „Alkalazę” reakcje hydrolizy zachodziły z niezwykle wysoką wydajnością (40–49%) dając produkty o czystościach optycznych od 97 do 99% (rys. 2). „Alkalaza” okazała się bardzo skutecz-



R: różne podstawniki,
 Z: C₆H₅CH₂OC(O)H—; H—,
 enzym: papaina lub alkalaza

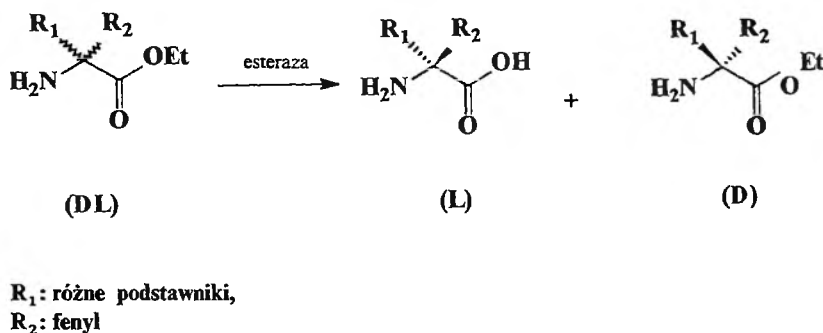
Rys. 2

na także wtedy, gdy jako substratów użyto estrów etylowych α -aminokwasów z wolną grupą aminową [14].

W reakcjach enancjoselektywnej hydrolizy estrów aminokwasów z powodzeniem zastosowano również papainę [15, 16]. Enzym ten wykorzystano w reakcji hydrolizy dwudziestu jeden estrów metylowych N-chronionych aminokwasów [15]. Konwersja substratów zachodziła tu w około 40%, enancjoselektywność tych reakcji zaś wynosiła 90–99%.

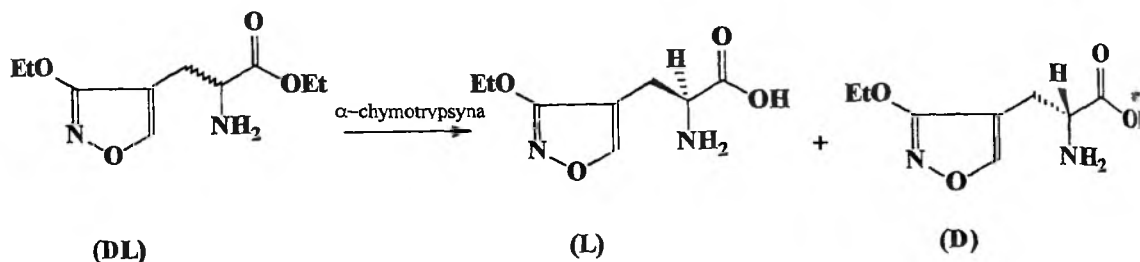
Ciekawą grupę pochodnych aminokwasów stanowią α -podstawione aminokwasy. Wprowadzenie ich w łańcuch peptydowy drastycznie zmienia strukturę drugorzędową białek [17]. Ich zastosowanie pozwala zrozumieć zależności między budową poszczególnych aminokwasów wchodzących w skład peptydu a jego strukturą przestrzenną.

Do rozdziału racemicznych mieszanin α -podstawionych estrów aminokwasów, które zazwyczaj są odporne na enzymatyczną hydrolizę, użyto esterazy z wątroby wieprzowej. Wydajności reakcji były niewielkie (5–30%), a czystości optyczne uzyskanych produktów wahały się od 5 do 95% [17], co obrazuje trudności w stosowaniu metod enzymatycznych w nietypowych przypadkach (rys. 3).



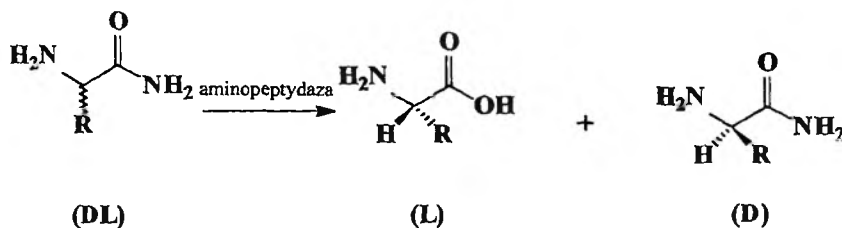
Rys. 3

W procesach, w których używa się hydrofobowych rozpuszczalników organicznych, częste jest stosowanie enzymów immobilizowanych [18, 19]. Immobilizowaną na tlenku glinu α -chymotrypsynę zastosowano do hydrolizy serii estrów różnych aminokwasów w układzie woda-octan *n*-butylu [18]. Wynikiem reakcji było otrzymanie produktów o wysokich czystościach optycznych (96%–100%). W podobny sposób, również z zastosowaniem α -chymotrypsyny, otrzymano optycznie czystą pochodną kwasu 2-amino-3-(-3-hydroksy-5-metyloizoksazol-4-yl)propanowego (AMPA), antagonistę neurotransmitera — kwasu L-glutaminowego. W tym wypadku α -chymotrypsyna katalizowała enancjoselektywną hydrolizę dietylowej pochodnej AMPA [20] (rys. 4).



Rys. 4

Innymi pochodnymi aminokwasów, których enancjoselektywna, enzymatyczna hydroliza prowadzi do otrzymania optycznie czynnego produktu, są amidy, związki trudno hydrolizujące bez udziału enzymów. Okazały się one dobrymi substratami specyficznej w stosunku do izomerów L-aminopeptydazy z *Pseudomonas putida*. Stosując surowy preparat enzymatyczny i łagodne warunki reakcji (37°C, 16–22 h) uzyskano niezbyt wysoki stopień konwersji (21–50%) i bardzo wysokie czystości optyczne (95–100%) [21] (rys. 5).



R: różne podstawniki

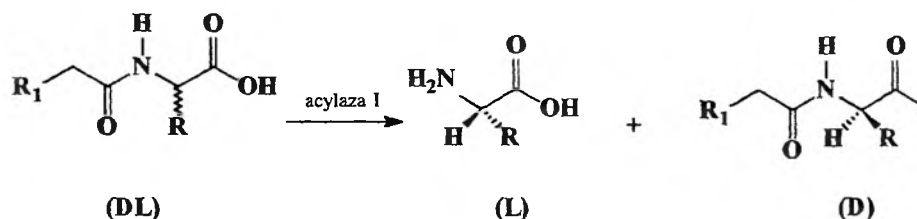
Rys. 5

W podobny sposób można również otrzymać wspomniane wcześniej α -podstawione aminokwasy [22].

W reakcjach hydrolizy niejednokrotnie zamiast czystych enzymów stosuje się całe komórki mikroorganizmów, wykazujących pożądaną aktywność enzymatyczną. Strategię tę zastosowano też w reakcjach, w których substratami były racemiczne mieszaniny amidów aminokwasów. I tak szczep *Arthrobacter* sp. NI-26, produkujący D-specyficzną amidazę alanylową, znalazł zastosowanie w syntezie D-alaniny drogą hydrolizy amidu DL-alaniny [23]. Proces prowadzony w fermentorze, przy odpowiednim mieszaniu, bez napowietrzania, w środowisku lekko kwaśnym i w temperaturze 38°C, pozwolił uzyskać optycznie czysty produkt (100% nadmiaru enancjomerycznego).

Popularnym sposobem otrzymywania enancjomerów aminokwasów jest także enzymatyczna hydroliza N-acetyloaminokwasów [24]. Przykładem może

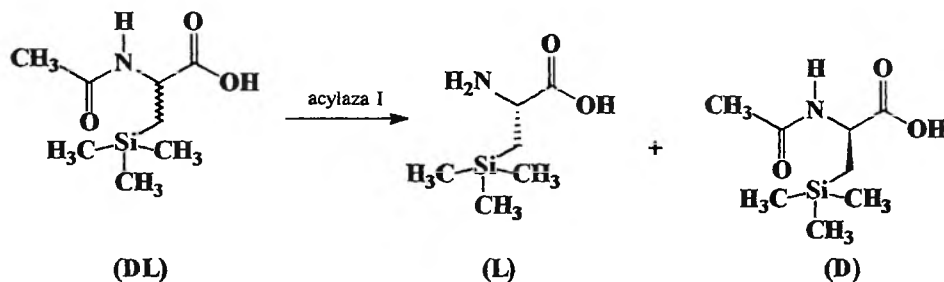
tu być zastosowanie acylazy I z nerki wieprzowej lub szczepu *Aspergillus oryzae* w reakcjach enancjoselektywnej hydrolizy N-acetylowych, N-chloroacetylowych bądź N-metoksyacetylowych pochodnych α -aminokwasów [25] (rys. 6).



R_1 : H—; Cl—; $\text{CH}_3\text{O—}$

Rys. 6

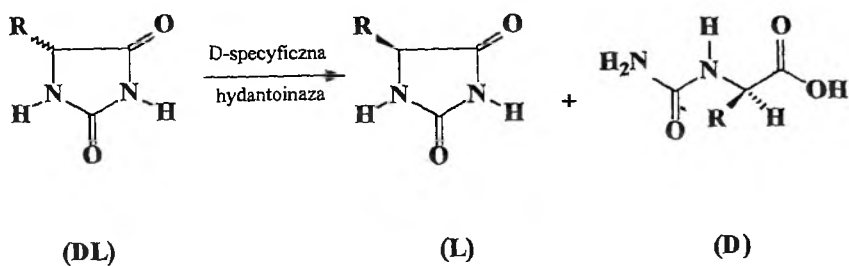
Otrzymane z wydajnością od 5 do 25% produkty charakteryzowały się wysoką czystością optyczną (91–99,5%). W podobny sposób otrzymano 3-trimetylosililo-L-alaninę – związek będący analogiem strukturalnym leucyny i nowym hydrofobowym aminokwasem [26] (rys. 7).



Rys. 7

Enancjoselektywna, enzymatyczna hydroliza pochodnych hydantoin stwarza kolejne możliwości otrzymywania optycznie czystych aminokwasów. Reakcje te katalizowane są przez hydantoinazy, enzymy specyficzne najczęściej w stosunku do enancjomeru D. W reakcjach tych powstają D-N-karbaminowe pochodne aminokwasów oraz niehydrolizowane L-hydantoiny [27, 28, 29]. Do rozdzielania serii racemicznych pochodnych hydantoin wykorzystano m.in. komórki *Agrobacterium radiobacter* [27]. W ten sposób otrzymano enancjomerów różnych aminokwasów z wydajnościami około 35% i czystościami optycznymi od 20% (dla kwasu 1-aminoheksanowego) do 96% (dla alaniny) (ryc. 8).

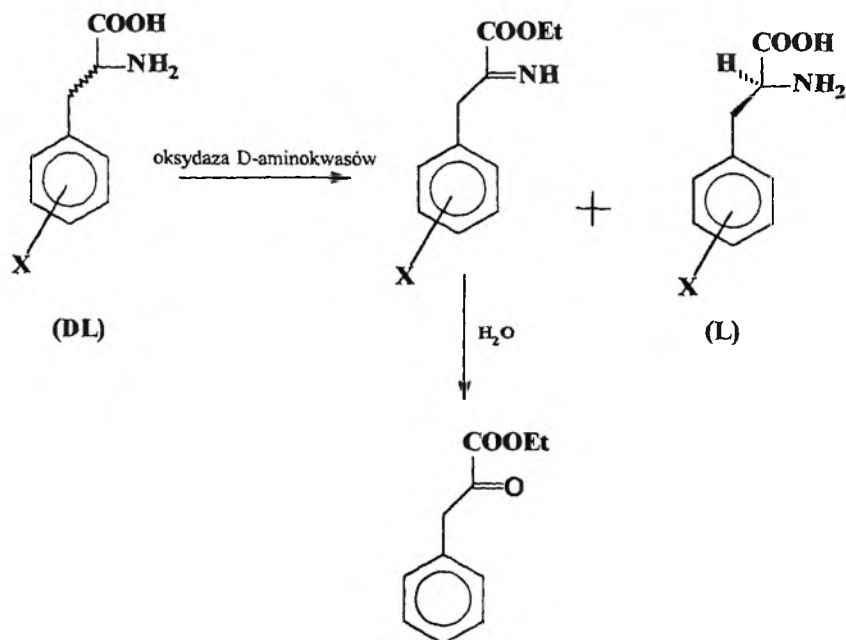
Również drogą hydrolizy pochodnych hydantoin przez inny szczep – *Pseudomonas* sp. NS671 – próbowano otrzymać L- α -aminokwasy [30]. Szczep



R: różne podstawniki

Rys. 8

ten ma zdolność stereospecyficznej konwersji DL-5[2-metylotioetylo]hydantoiny do L-metioniny, stąd wysoka wydajność tej reakcji (98%) i próby wykorzystania tych mikroorganizmów do otrzymywania innych L-aminokwasów, takich jak walina, leucyna, izoleucyna i fenyloalanina. Reakcje przebiegały jednak z niewielkimi wydajnościami i dały produkty o niezadowalającej czystości optycznej [30].

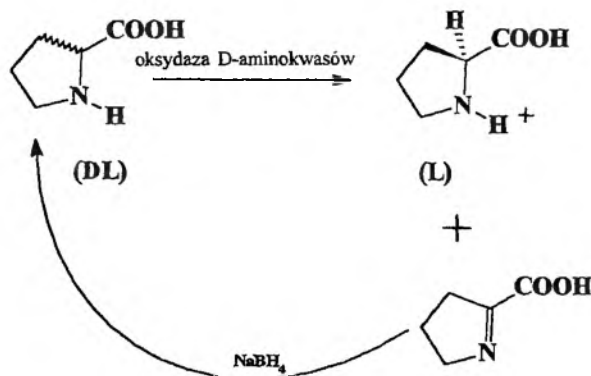


X: 3—CF₃; 3—Cl

Rys. 9

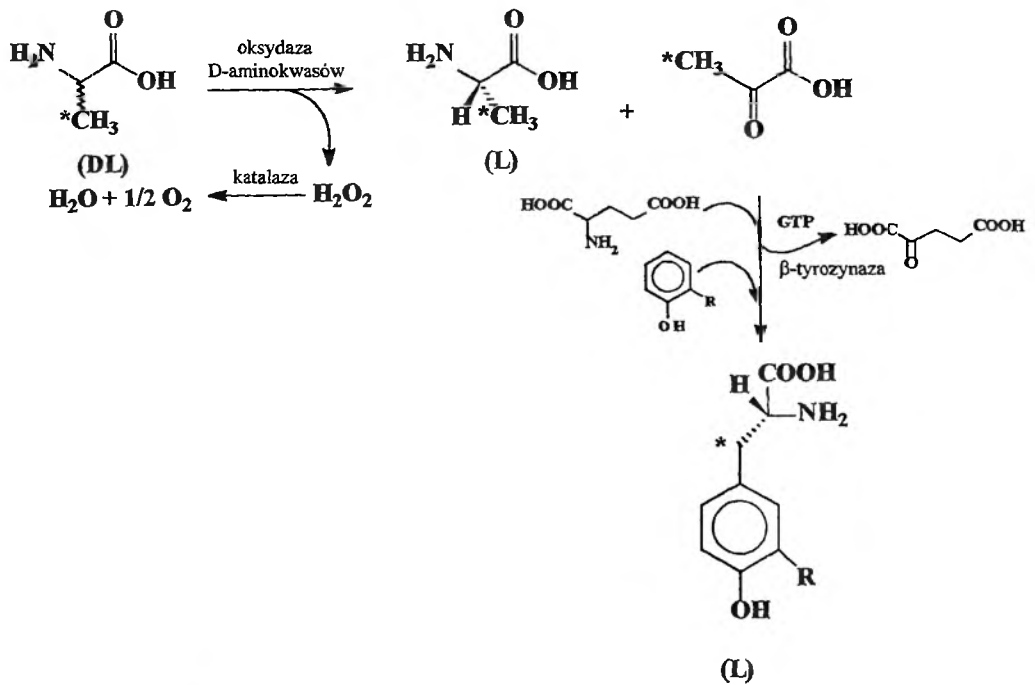
Do otrzymywania optycznie aktywnych α -aminokwasów również wykorzystuje się reakcje oksydacyjnych deaminacji, katalizowane przez oksydazy D- i L-aminokwasów. W wyniku tych reakcji otrzymuje się jeden, nie przereagowany enancjomer aminokwasu, drugi zaś przekształcany jest w iminokwas, a następnie w procesie nieenzymatycznym w odpowiedni ketokwas. Oksydazę L-aminokwasów zastosowano do rozdziału serii racemicznych analogów fenylalaniny [31] (rys. 9).

Proces okazał się bardzo efektywny; uzyskano produkty z wysokimi wydajnościami i czystościami optycznymi, wynoszącymi powyżej 97% dla każdego z zastosowanych substratów. Oksydaza D-aminokwasów natomiast znalazła zastosowanie w reakcji rozdziału DL-proliny (rys. 10). Czystą optycznie L-prolinę otrzymano z wydajnością 98% [32], a iminokwas przekształcano na drodze chemicznej w DL-prolinę, której ponownie używano jako substratu.

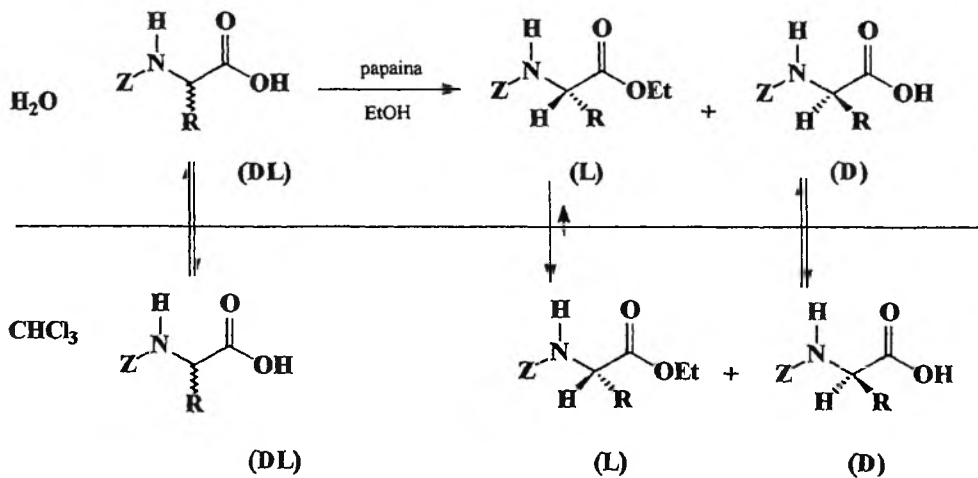


Rys. 10

Zastosowanie skomplikowanego układu złożonego z wielu enzymów: oksydazy D-aminokwasów, katalazy, transaminazy kwasu pirogronowego i glutaminowego oraz β -tyrozinazy, pozwoliło otrzymać na drodze oksydatywnej deaminacji L-tyrozinę i L-dopa znakowane izotopem ^{11}C [33] (rys. 11). Pierwszym etapem była oksydacyjna deaminacja znakowanej izotopem ^{11}C D-alaniny, katalizowana przez oksydazę, produktem był znakowany kwas pirogronowy. Reakcji tej towarzyszy powstawanie nadtlenu wodoru, który rozkładany jest na wodę i tlen przy udziale katalazy. Następnie kwas pirogronowy poddano reakcji z fenolem, w obecności kwasu glutaminowego jako źródła grupy aminowej. Ten ostatni etap zachodził przy współudziale transaminazy kwasu glutaminowego i pirogronowego oraz tyrozinazy. Możliwość zastosowania w tym wypadku biokatalizatorów, gwarantujących otrzymanie produktu o oczekiwanej aktywności optycznej, ma ogromne znaczenie praktyczne, gdyż znakowane izotopowo aminokwasy aromatyczne wykorzystuje się w diagnostyce medycznej [33].



Rys. 11

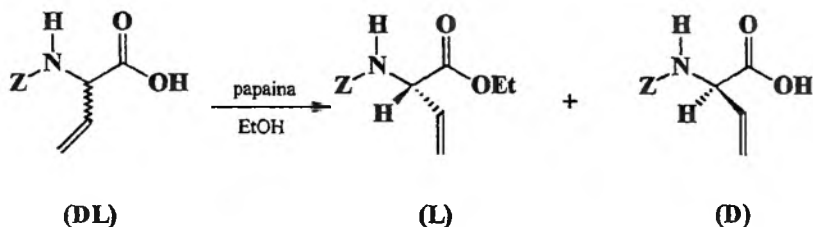


Z: $\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}(\text{O})-$,
 R: CH_3- ; $\text{CH}_2=\text{CH}-$

Rys. 12a

Racemiczne mieszaniny aminokwasów stosuje się także jako substraty enancjoselektywnych estryfikacji, katalizowanych często przez niektóre enzymy proteolityczne, wykazujące dość niską specyficzność substratową, m.in. przez papainę i α -chymotrypsynę. Papainy użyto np. do syntezy estru etylowego L-N-benzylotykarbonyloalaniny (Z-N-L-alaniny) przez selektywną estryfikację Z-N-DL-alaniny [34] (rys. 12a). Reakcja prowadzona w podwyższonej temperaturze (50°C), w układzie, który stanowiła mieszanina (1:1) chloroformu i buforu o pH 4,5, przy nadmiarze alkoholu etylowego, pozwoliła otrzymać czysty optycznie produkt z wydajnością 40%.

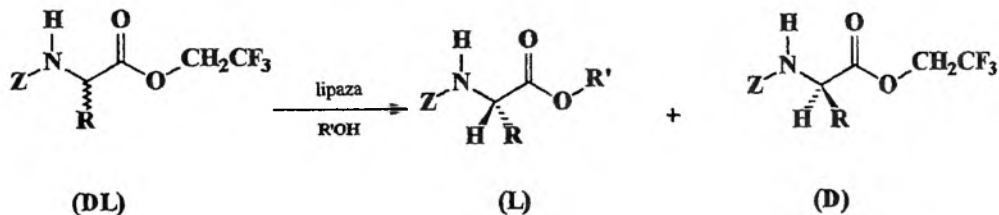
Również za pomocą papainy, w 1 M buforze cytrynianowo-fosforanowym, otrzymano optycznie czyste estry etylowe L- i D-winyloglicyny (rys. 12b) – niebiałkowego aminokwasu o właściwościach inhibitorowych względem wielu enzymów, np. aminotransferazy asparaginowej czy racemazy alanylowej [35].



Rys. 12b

W reakcjach podobnych do omówionych stosowano też z powodzeniem α -chymotrypsynę [36].

Jedną z rzadziej stosowanych metod uzyskiwania optycznie aktywnych α -aminokwasów jest enancjoselektywna transestryfikacja. W tym wypadku jako katalizatorów używano lipaz. Przykładem może być zastosowanie lipaz z *Pseudomonas cepacia* i *Rhizopus javanicus* do rozdzielenia na enancjomery racemicznych mieszanin serii niebiałkowych aminokwasów w układach bezwodnych [37] (rys. 13).



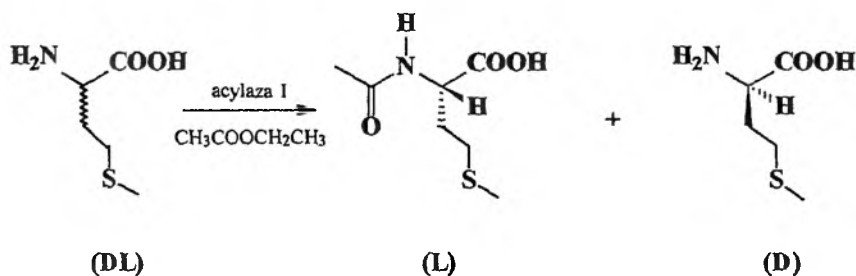
Z: $C_6H_5OC(O)-$,
 R': CH_3-

Rys. 13

Mimo że czas trwania reakcji był stosunkowo długi (do 32 godzin), we wszystkich wypadkach uzyskano produkty o zadowalającej czystości optycznej (do 90%), przy stopniu konwersji wynoszącym 36–44%. Różnorodność użytych substratów wskazuje na szerokie możliwości wykorzystania lipaz w tego typu reakcjach.

Z doniesień literaturowych wiadomo, że w reakcjach enancjoselektywnej transestryfikacji stosowano także subtylizynę Carlsberg [38, 39]. Otrzymano czyste optycznie produkty, ale tylko w wypadku dwóch substratów: estrów *p*-nitrofenylowych *N*-benzyloksykarbonyloleucyny i alaniny.

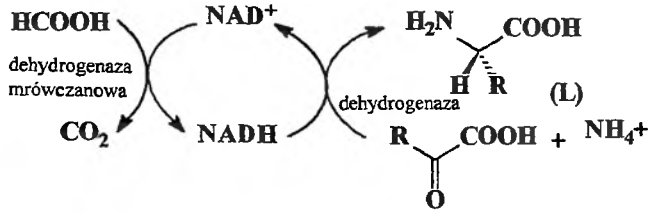
Mieszaniny racemiczne aminokwasów rozdziela się też w reakcjach enancjoselektywnego acetylowania, katalizowanego przez aminoacylazę. I tak immobilizowaną na celicie acylazę I zastosowano do otrzymania optycznie czystej *N*-acetylo-*L*-metioniny z *DL*-metioniny (rys. 14). Reakcję enzymatyczną prowadzono w łagodnych warunkach (30°C, 24 h), w 40 mM buforze fosforanowym. Pozwoliło to również na wyizolowanie nie przereagowanego enancjomeru *D*-metioniny o 90% czystości optycznej [41].



Rys. 14

2. ENZYMATYCZNA SYNTEZA CZYSTYCH OPTYCZNIE FORM AMINOKWASÓW Z ACHIRALNYCH SUBSTRATÓW

Strategia ta obejmuje głównie zastosowanie reakcji aminowania oraz kondensację achiralnych substratów. W pierwszym wypadku wykorzystuje się zarówno reakcje reduktywnych aminacji, jak i addycji amoniaku do wiązań podwójnych. W reakcjach reduktywnych aminacji katalizatorami są dehydrogenazy. Enzymy te wymagają obecności kofaktora, którym najczęściej jest NADH. Przy projektowaniu reakcji, w których biokatalizatorami są dehydrogenazy, należy więc zastosować odpowiedni system regeneracji utlenionego koenzymu. Najczęściej stosowany układ tego typu wykorzystuje aktywność dehydrogenazy mrówczanowej [41] (rys. 15).



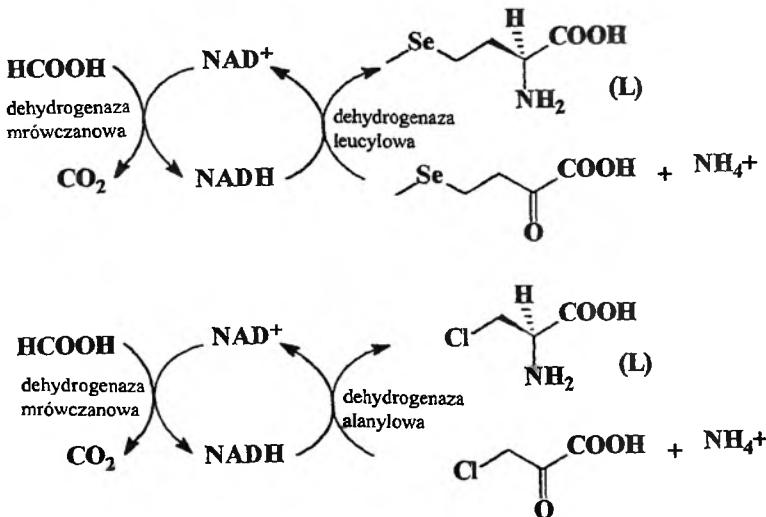
R: różne podstawniki

Rys. 15

Zaletą tej metody jest fakt, że cały substrat może przereagować w jeden enancjomer aminokwasu.

Z dużym powodzeniem zastosowano dehydrogenazę fenyloalaniny do syntezy serii L-aminokwasów z odpowiednich α -ketokwasów [41, 42]. Stosując jako substraty kwasy: fenylopirogronowy, 4-hydroksyfenylopirogronowy, indolo-3-pirogronowy, α -keto- γ -metylotiomasłowy, α -ketoizowalerianowy, α -ketoizokapronowy, α -keto- β -metylo-*n*-walerianowy, uzyskano odpowiednio: L-fenylalaninę, L-tyrozynę, L-tryptofan, L-metioninę, L-walinę, L-leucynę i L-izoleucynę z wydajnościami dochodzącymi do 99%. Stosując alkaliczne środowisko, dość wyraźnie przesuwano równowagę reakcji w kierunku syntezy L-aminokwasów.

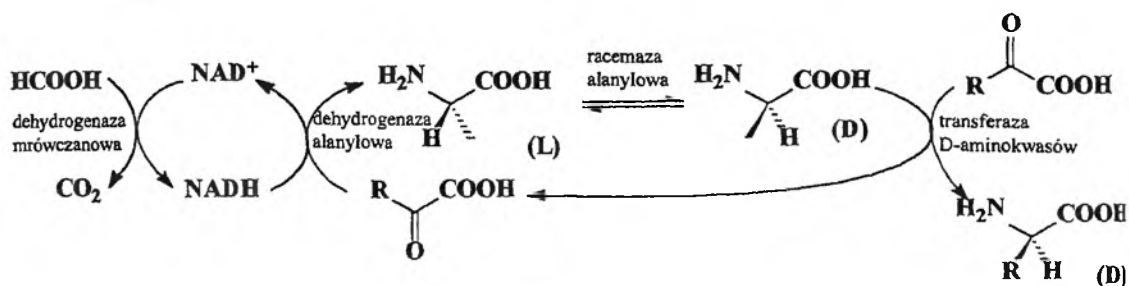
Innymi dehydrogenazami, które znalazły zastosowanie w reakcjach syntezy optycznie czynnych α -aminokwasów były dehydrogenaza leucyny i dehydrogenaza alaniny. Użyto ich do otrzymania L-selenometioniny z kwasu α -keto- γ -metyloselenomasłowego [43] oraz L- β -chloroalaniny z kwasu chloropirogronowego [44] (rys. 16).



Rys. 16

Poprzez reakcje reduktywnych aminacji otrzymano też L-aminokwasy znakowane izotopem ^{13}N . W standardowej reakcji katalizowanej przez wspomnianą już dehydrogenazę fenyloalaniny zastosowano znakowany jon amonowy [$^{13}\text{NH}_4^+$] [45]. W ten sposób otrzymano znakowane izotopem ^{13}N L-fenylalaninę i L-tyrozinę, które stosowane są w diagnostyce medycznej.

Dalszym krokiem było zaprojektowanie odpowiedniego systemu czterech enzymów, który pozwolił otrzymać D-aminokwasy metodą reduktywnej aminacji odpowiednich ketokwasów (rys. 17). Pierwszym etapem była reduktywna aminacja pirogronianu katalizowana przez dehydrogenazę alanylową. Otrzymany w ten sposób produkt – L-alanina – był substratem drugiego enzymu – racemazy alanylowej, która katalizowała jej przekształcenie w izomer D. Uzyskana D-alanina była donorem grupy aminowej w reakcji katalizowanej przez aminotransferazę D-aminokwasów, w której substratami były różne ketokwasy, a produktami – odpowiednie D-aminokwasy. Czwartym enzymem była dehydrogenaza mrówczanowa biorąca udział w procesie regeneracji kofaktora dehydrogenazy alanylowej [NADH] [46, 47]. Warunki reakcji (50°C , środowisko alkaliczne, stężenia substratów i ilości enzymów) dobrano tak, by powstający D-aminokwas nie ulegał racemizacji. W ten sposób otrzymano ze 100% wydajnością optycznie czysty kwas D-glutaminowy oraz z mniejszymi wydajnościami D-serynę, kwas D-asparaginowy i D-tryptofan. Przyczyną niższej efektywności reakcji była niestabilność odpowiednich α -ketokwasów w warunkach reakcji [48].

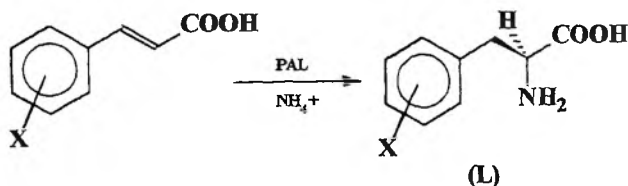


R: różne podstawniki

Rys. 17

W metodach wykorzystujących reakcje addycji amoniaku do wiązania podwójnego $\text{C}=\text{C}$ zastosowanie znalazły amoniakolizazy. Jedną z nich – amoniakolizazę fenyloalaniny (PAL) katalizującą konwersję kwasu *trans*-cynamonowego do L-fenylalaniny, próbowano wykorzystać do syntezy serii aminokwasów aromatycznych z odpowiednich pochodnych kwasu *trans*-cynamonowego. Reakcje prowadzono w środowisku alkalicznym, w temperaturze 30°C w obec-

ności drożdży *Rhodotorula glutinis*, indukowanych do produkcji tego enzymu [48]. Większość z zastosowanych związków, takich jak: kwas 2-fluoro-*trans*-cynamonowy, kwas 4-amino-*trans*-cynamonowy, kwas 2-chloro-6-fluoro-*trans*-cynamonowy, nie była dobrymi substratami tego enzymu i produkty reakcji otrzymywano z kilkuprocentowymi wydajnościami. Co więcej, w niektórych wypadkach reakcja nie zachodziła zupełnie. Najwyższą wydajność (63%) uzyskano w wypadku kwasu 2-fluoro-*trans*-cynamonowego (rys. 18).



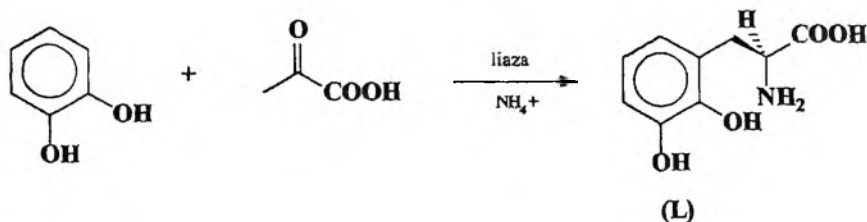
X: różne podstawniki

Rys. 18

Amoniakoliazę z drożdży *Rhodotorula glutinis* wykorzystano także do syntezy estru metylowego L-feniloalaniny z odpowiedniego estru kwasu *trans*-cynamonowego [49]. Ze względu na niestabilność substratu w wodzie, reakcję prowadzono w układzie dwufazowym utworzonym przez heptan i bufor Tris- H_2SO_4 o pH 9,0. W optymalnych warunkach uzyskano pożądany produkt z wydajnością 70%.

Reakcje addycji amoniaku do wiązania podwójnego katalizowane przez liazy są także wykorzystywane na skalę przemysłową. Stosuje się tu enzymy wyizolowane z różnych mikroorganizmów, najczęściej w formie immobilizowanej [50]. Do otrzymania kwasu L-asparaginowego z fumarowego stosuje się aspartazę z *Escherichia coli* [50]. W wypadku produkcji L-feniloalaniny źródłem amoniakoliazы feniloalaniny są drożdże *Rhodotorula rubra* [48].

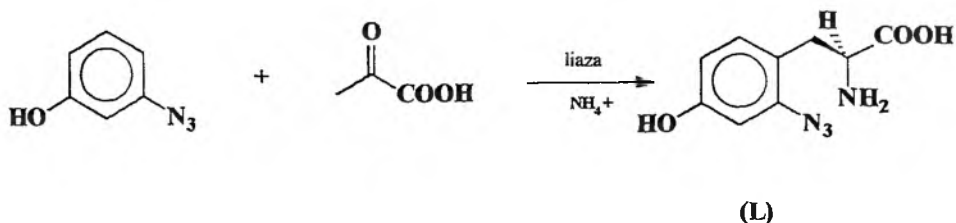
Zupełnie specyficzną reakcją prowadzącą do otrzymania enancjomerów aminokwasów jest kondensacja achiralnych substratów [51]. W tym wypadku wykorzystuje się enzymy do przeprowadzenia reakcji syntezy związku optycznie



Rys. 19

czynnego – aminokwasu – z nieaktywnych optycznie substratów. I tak w celu otrzymania L-dopa z kwasu pirogronowego, katecholu i jonów amonowych, zastosowano liazę fenolową tyrozyny z *Erwinia herbicola* [50, 51] (rys. 19).

Ten sam enzym wykorzystano także do otrzymania 2-azydo-L-tyrozyny z kwasu pirogronowego i 3-azydofenolu w obecności jonów amonowych [52] (rys. 20).



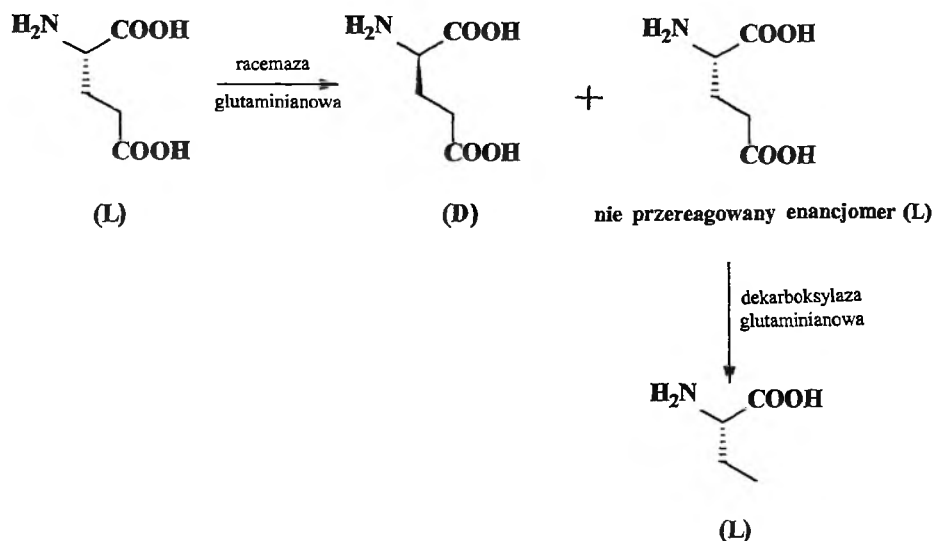
Rys. 20

Produkt otrzymano z wydajnością 50% i wysoką czystością optyczną – powyżej 90%. Reakcja zachodziła jedynie wtedy, gdy w pierścieniu azydofenolu, w pozycji *para* w stosunku do grupy hydroksylowej, nie było podstawnika.

3. INWERSJA KONFIGURACJI

Szczególne miejsce pośród enzymatycznych metod otrzymywania pożądanych enancjomerów aminokwasów zajmują metody wykorzystujące aktywność racemaz. Enancjomery D-aminokwasów można otrzymywać metodą inwersji konfiguracji izomerów L, stosując zarówno enzymy [53], jak i całe komórki mikroorganizmów [54].

Racemaza serynowa znalazła zastosowanie, w zachodzącym w łagodnych warunkach [30°C, pH 8,5] i z dobrą wydajnością (90%), procesie otrzymywania D-seryny z L-seryny [53]. Szczepu *Lactobacillus brevis* ATCC8287 natomiast użyto do uzyskania kwasu D-glutaminowego metodą konwersji jego L-enancjomeru [54]. Enzymem katalizującym tę reakcję była racemaza glutaminianowa, dla której optymalne pH działania wynosi 8,5. Drugim enzymem uczestniczącym w tej biotransformacji była dekarboksylaza glutaminianowa, specyficzna dla enancjomeru L, o optimum działania w pH 4. Współdziałanie obu enzymów polegało na tym, że pierwszy etap katalizowała racemaza, w drugim zaś nie przereagowany kwas L-glutaminowy ulegał dekarboksylacji do kwasu 2-aminobutanowego (rys. 21). Aktywność obu enzymów była kontrolowana warunkami hodowli mikroorganizmów.



Rys. 21

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] P. Stehle, H.-P. Bahsitta, B. Monter, P. Furst, *Enzyme Microb. Technol.*, 1990, **12**, 56.
- [2] C. Astorga, F. Rebolledo, V. Gotor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1994, 829.
- [3] L. Kvittingen, *Tetrahedron*, 1994, **50**, 8253.
- [4] S. Tawaki, A. M. Klibanow, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **114**, 1882.
- [5] R. Ch. Wescott, A. M. Klibanov, *BBA*, 1994, **1206**, 1.
- [6] J. S. Dordick, D. R. Patil, S. Parida, K. Ryu, D. G. Rethwisch, *Enzymatic catalysis in organic media*, Dept. Chem. and Biochem., Engin. Univ. of Iowa, 1990, 267.
- [7] I. Gil, R. Lopez-Fandino, X. Jorba, E. Vulfson, *Enzyme Microb. Technol.*, 1996, **18**, 162.
- [8] Y. Tomiuchi, K. Ohshima, H. Kise, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1992, **65**, 2599.
- [9] H. Kise, Y. Tomiuchi, *Biotech. Lett.*, 1991, **13**, 317.
- [10] K. Ohshima, Y. Tomiuchi, H. Kise, *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, 1992, **41**, 1140.
- [11] S.-T. Chen, S.-Y. Yun, S.-Cu. Hsiao, K.-T. Wang, *Biotechn. Lett.*, 1991, **13**, 773.
- [12] S.-T. Chen, K.-T. Wang, *J. Chinese Chem. Soc.*, 1992, **39**, 683.
- [13] S.-T. Chen, Ch.-F. Tsai, K.-T. Wang, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 1994, **4**, 625.
- [14] T. Kijama, K. Ohshima, H. Kise, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1994, **59**, 61.
- [15] T. Miyazawa, H. Iwanoga, T. Yamada, S. Kuwata, *Peptide Chemistry*, 1991, 57.
- [16] P. Clapes, I. Valverde, C. Jaime, J. L. Torres, *Tetrahedron Lett.*, 1996, **37**, 417.
- [17] B. Kaptein, W. H. J. Boerten, Q. B. Broxterman, P. J. H. Peters, H. E. Schoemaker, J. Kamphuis, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1993, **4**, 1113.
- [18] M. Pugnieri, L. G. Barry, A. Previero, *Biotechnology Techniques*, 1989, **3**, 339.
- [19] Y. Khmielnitski, A. V. Levashov, N. L. Klyacko, K. Martinek, *Enzyme Microb. Technol.*, 1988, **10**, 710.
- [20] B. Nielsen, H. Fisker, B. Ebert, U. Madsen, D. R. Curtis, P. Krogsgaard-Larsen, J. J. Hansen, *Bioorg. Med. Chem.*, 1993, **3**, 107.
- [21] E. C. Roos, H. H. Mooiweer, H. Hiemstra, W. N. Speckamp, *J. Org. Chem.*, 1992, **57**, 6769.

- [22] H. E. Schoemaker, W. H. J. Boesten, B. Kaptein, E. C. Roos, Q. B. Broxterman, W. J. J. van den Tweel, J. Kamphius, *Acta Chim. Scand.*, 1996, **50**, 225.
- [23] A. Ozaki, H. Kawasaki, M. Yagasaki, Y. Hashimoto, *Biosci. Biotech. Biochem.*, 1992, **56**, 1980.
- [24] M. Ors, A. Morceuende, M. I. Jimenez-Vacas, B. Herradon, *Synlett.*, 1996, 449.
- [25] H. K. Chenault, J. Dahmer, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 6354.
- [26] H. Yamanaka, T. Fukui, T. Kawamoto, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1996, **45**, 51.
- [27] K. Drauz, M. Kottenhahn, K. Makryaleas, H. Klenk, M. Bernd, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.*, 1991, **30**, 712.
- [28] D. R. Durham, J. E. Weber, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1995, **216**, 1095.
- [29] D. R. Durham, J. E. Weber, *Appl. Environ. Microbiol.*, 1996, 739.
- [30] T. Ishikawa, K. Watabe, Y. Mukohara, S. Kobayashi, H. Nakamura, *Biosci. Biotech. Biochem.*, 1993, **57**, 982.
- [31] M. C. Pirrung, N. Krishnamurthy, *J. Org. Chem.*, 1993, **58**, 957.
- [32] J. W. Huh, K. Yokoigawa, N. Esaki, K. Soda, *J. Ferment. Bioeng.*, 1992, **74**, 189.
- [33] P. Bjurling, Y. Watanabe, S. Oka, T. Nagasawa, H. Yamada, B. Langstrom, *Acta Chim. Scand.*, 1990, **44**, 183.
- [34] J.-L. Moriniere, B. Danree, A. Guy, *Eur. J. Med. Chem.*, 1987, **22**, 347.
- [35] K. O. Hallinan, D. H. G. Crout, W. Errington, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 1994, 3537.
- [36] H. Kise, H. Shirato, H. Noritomi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1987, **60**, 3613.
- [37] T. Miyazawa, M. Mio, Y. Watanabe, T. Yamada, S. Kuwata, *Biotechnology Lett.*, 1992, **14**, 789.
- [38] A. Reimann, D. A. Robb, P. J. Halling, *Biotech. Bioeng.*, 1994, **43**, 1081.
- [39] A. D. Blackwood, L. J. Curran, B. D. Moore, P. J. Halling, *BBA*, 1993, **1206**, 161.
- [40] K. Yogoigawa, E. Sato, E. Esaki, K. Soda, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1994, **42**, 287.
- [41] Y. Asano, A. Yamada, Y. Kato, K. Yamaguchi, Y. Hibino, K. Hirai, K. Kondo, *J. Org. Chem.*, 1990, **55**, 5567.
- [42] Y. Asano, A. Nakazawa, *Agric. Biol. Chem.*, 1987, **51**, 2035.
- [43] N. Esaki, H. Shimoi, Y.-S. Yang, H. Tanaka, K. Soda, *Biotechnol. Appl. Biochem.*, 1989, **11**, 312.
- [44] Y. Kato, K. Fukumato, Y. Asano, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1993, **39**, 301.
- [45] A. S. Gelbard, A. J. L. Cooper, Y. Asano, E. Nieves, S. Filc-Dericco, K. C. Rosenspire, *Appl. Radiat. Isot.*, 1990, **41**, 229.
- [46] K. Soda, H. Tanaka, K. Tanizawa, *Enzyme Engn.*, 1988, **542**, 375.
- [47] N. Nakajima, K. Tanizawa, H. Tanaka, K. Soda, *J. Biotechnol.*, 1988, **8**, 243.
- [48] G. Renard, J.-C. Guilleux, C. Bore, V. Malta-Valette, D. A. Lerner, *Biotechnology Lett.*, 1992, **14**, 673.
- [49] G. B. D'cunha, V. Satyanarayan, P. M. Nair, *Enzyme. Microb. Technol.*, 1994, **16**, 318.
- [50] M. Terasawa, H. Yukawa, *Industrial Application of Immobilized Biocatalist*, 1992, 37.
- [51] M. Yagasaki, A. Ozaki, Y. Hashimoto, *Biosci. Biotech. Biochem.*, 1993, **57**, 1499.
- [52] K. Soda, H. Tanaka, *Biotech.*, 1987, **1**, 93.
- [53] D. Hebel, D. C. Furlano, R. S. Phillips, S. Koushik, C. R. Creveling, K. L. Kirk, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 1992, **2**, 41.
- [54] T. Nagasawa, T. Utogawa, J. Goto, C.-J. Kim, U. Tani, H. Kumagai, H. Yamada, *Eur. J. Biochem.*, 1981, **117**, 33.

ZASADOWOŚĆ OPTYCZNA
NIEORGANICZNYCH SZKIEŁ TLENKOWYCH
OPTICAL BASICITY
OF INORGANIC OXIDE GLASSES

Andrzej M. Kłonkowski

*Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański,
ul. J. Sobieskiego 18, 80-952 Gdańsk*

Abstract

Wprowadzenie

Zasadowość szkieł tlenkowych

Zasadowość optyczna szkieł tlenkowych

Teoretyczna zasadowość optyczna

Korelacja między refrakcją molową R_{O^2} - a teoretyczną
zasadowością optyczną A_{cal}

Korelacja między współczynnikiem Γ_{π} a teoretyczną za-
sadowością optyczną A_{cal}

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

ABSTRACT

The relationship between electron donor power and electronic polarisability of oxide (-2) is somewhat indirect, and a more obvious method of measuring the electron donor power is to insert into material a "probe" which will respond directly to the donation of negative charge (see Fig. 1) [5]. Such measurements can be made by using metal ions which exhibit the orbital expansion (nepheloauxetic) effect [19, 20], particularly ions with s^2 outer configuration such as Tl^+ , Pb^{2+} or Bi^{3+} [21, 22]. This effect is illustrated in Fig. 2 and applied to measure experimental optical basicity A (Eq. (5)) [23]. For many alkali and alkaline earth silicates, phosphates, borates (usually as glasses), and also certain other compounds A can be calculated. Among the parameters in the expression of A is the so-called "basicity moderating parameter", γ [27, 28]. It is noted that γ increases roughly in line with electronegativity, except for the transition elements (cf. Fig. and Eq. (6)). Equation (8) is a general expression for the theoretical optical basicity, A_{cal} , of a system consisting of many oxide components. Hence A_{cal} is an ideal measure of the Lewis basicity, therefore it may be used as an indicator of structural changes in a vitreous system if contribution of one of the oxide components increases (Fig. 4) [14]. Very often the basicity orders of various oxide systems show changes of their physical parameters (see Figs 5–9) [12, 13, 15, 16, 54].

On the other hand, experimental measures of the basicity, such as refractivity of the oxide species, $R_{O^{2-}}$ (Eq. 10) and so called Imagawa's basicity, $\Gamma_{\pi O}$ (Eq. (17)) [40], are calculated. The former one is a measure of the basicity of all kinds of oxygen atoms in oxide systems and the latter measures the basicity of non-bridging oxides. Correlations optical basicity A_{cal} vs refractivity $R_{O^{2-}}$ as well as A_{cal} vs Imagawa's basicity Γ_{π} are illustrated in Figs 10 and 13, respectively [15, 16, 55]. Non-monotonic curves of the correlations show structural changes, as in sodium aluminosilicate vitreous system (Fig. 11) [14], or the mixed alkali effect in vitreous aluminosilicates (Figs 12 and 15) [12, 13, 54].

WPROWADZENIE

Chemia nieorganiczna tlenu na stopniu utlenienia -2 obejmuje bardzo dużą liczbę substancji zarówno występujących w stanie naturalnym, jak i otrzymywanych metodami syntezy. Wśród nich są tlenki dwuskładnikowe metali i niemetalu oraz oksysole, które mogą być tak proste jak siarczany lub tak złożone jak krzemiany, borany czy fosforany. Skład tych ostatnich oksysoli, które niekoniecznie muszą być stechiometryczne, ma duży wpływ na właściwości fizyczne i chemiczne, szczególnie w stanie stopionym. Ten wpływ jest punktem zainteresowania w nauce o szkle, w metalurgii ekstrakcyjnej oraz geologii.

Często tak bywa, że ten sam problem powtarza się w tych trzech wymienionych dziedzinach. Tak się dzieje zwłaszcza w wypadku stosowania teorii kwasowo-zasadowej. Otóż większość krzemianów, fosforanów i tym podobnych układów otrzymuje się z tlenków kwasowych (SiO_2 , P_2O_5 itd.) i tlenków zasadowych (CaO , Na_2O , MgO itd.). Właśnie tlenki zasadowe wykazują większą tendencję do przemieszczania części ładunku ujemnego na jony O^{2-} w trakcie reakcji z innymi związkami. Można by zatem sądzić, że znajomość gęstości elektronowej na atomach tlenu powinna pozwolić na skonstruowanie ilościowej skali zasadowości. Istotnie, wyniki obliczeń kwantowomechanicznych potwierdzają to przypuszczenie [2]. Tak się jednak niefortunnie składa, że nasza wiedza o dokładnej strukturze sieci materiałów tlenkowych wciąż jest uboga i nie pozwala na proste zastosowanie mechaniki kwantowej, jak na przykład w wypadku stopionych krzemianów.

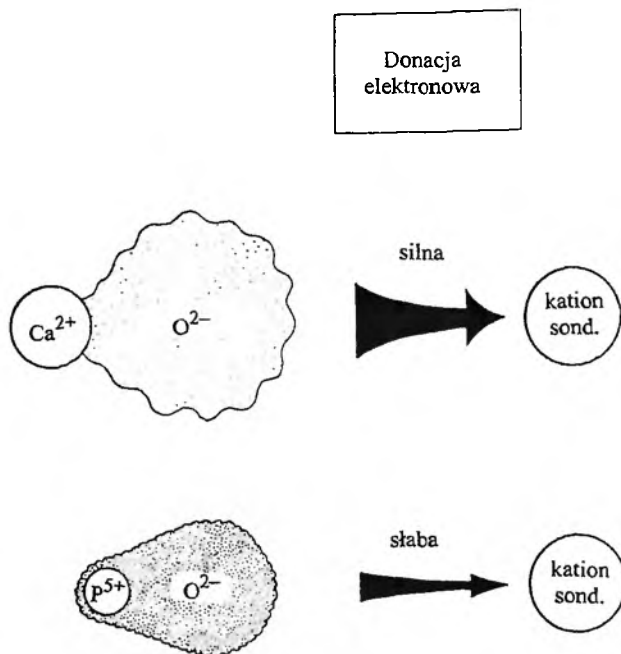
Aby choć częściowo rozwiązać problem skali zasadowości, korzysta się z pomiarów gęstości elektronowej nie wprost, ale pochodzącej od atomów tlenu. Używa się przy tym sond w postaci jonów metali, sygnalizujących wielkość ładunku ujemnego, pochodzącego od atomów tlenu [3–5]. Ten sposób pomiaru gęstości elektronowej na atomach tlenu zastosowano w metalurgii ekstrakcyjnej, przewidując z sukcesem zdolność oczyszczania (rafinowania) żużli [6–9]. Inną dziedziną, w której zastosowano tę metodę, są badania szkieł [10–16], a także stanu równowagi dla takich par jonowych w wytopie, jak: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ i $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ [17, 18].

ZASADOWOŚĆ SZKIEŁ TLENKOWYCH

Teoria Lewisa kwasów i zasad jest jedną z najogólniejszych w tej dziedzinie i jest szczególnie przydatna do układów niewodnych, nieprotonowych. Skoro zasada Lewisa jest donorem pary elektronowej do kwasu Lewisa, to wobec tego zasadowość jakiejś substancji jest zależna od wielkości donacji elektronowej. Niestety, pomiaru zasadowości nie przeprowadza się bezpośrednio. Zauważono jednak, że rozpuszczenie w szkle w małym stężeniu jonów metalu (np. przejściowego) wywołuje w atomach tlenu efekt przesunięcia części ich

ładunku ujemnego do jonu metalu. Tak więc, atomy tlenu zachowują się jak zasady Lewisa, a odpowiednie sondujące jony metalu – jak kwasy Lewisa.

Zdolność atomu tlenu do przekazywania ładunku ujemnego wtedy staje się maksymalna, gdy występuje on w postaci wolnego jonu O^{2-} , który nadto nie ulega wpływom otaczających go kationów. Do takiej sytuacji zbliżone są warunki, w których kationami są bardzo słabo polaryzujące jony Na^+ , K^+ i Ca^{2+} . Jeżeli zaś atom tlenu jest związany z takimi atomami, jak uczestniczący w budowie sieci krzem, czy to w jednostkach strukturalnych nie mostkujących $\equiv Si-O^-$, czy też mostkujących $\equiv Si-O-Si\equiv$, to wtedy jego zasadowość w sensie zasadowości Lewisa ulega istotnemu zmniejszeniu. W ten sposób chmura elektronowa atomu tlenu może być przedmiotem konkurencji między atomem sieciotwórczym (albo modyfikującym) Y a sondującym jonem metalu M^{n+} , jak na schemacie: $Y \leftarrow O \rightarrow M^{n+}$, gdzie Y to Si, P, B (albo Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) itp. (rys. 1).



Rys. 1. Pomiar elektronowej siły donorowej O^{2-} przy użyciu jonów sondujących M^{n+} , gdzie $M^{n+} = Tl^+$, Pb^{2+} lub Bi^{3+} (wg Duffy'ego [5])

ZASADOWOŚĆ OPTYCZNA SZKIEŁ TLENKOWYCH

Pomiary spektralne dla kompleksów jonów metali przejściowych z ligandami pozwalają zauważyć, że liczba falowa $\bar{\nu}$ pasma absorpcyjnego, związanego głównie z przejściami $d-d$ w jonie centralnym, obniża się przy wzroście

zasadowości środowiska (np. szkła). Jak wiadomo, dzieje się tak z powodu efektu nefeloauksetycznego, który wyjaśnił Jørgensen [19, 20] w latach 1950–1960.

Jørgensen zdefiniował tzw. parametr nefeloauksetyczny jako

$$\beta = \bar{\nu}/\bar{\nu}_f, \quad (1)$$

gdzie $\bar{\nu}$ i $\bar{\nu}_f$ są liczbami falowymi, odpowiednio, maksimum pasma absorpcyjnego jonu metalu w środowisku szkła tlenkowego i jonu wolnego. Ten sam parametr można związać również zależnością

$$\beta = 1 - hk, \quad (2)$$

gdzie h jest miarą zdolności liganda do wywołania ekspansji zewnętrznego orbitalu jonu centralnego, k zaś jest parametrem ekspansji orbitalu tego jonu centralnego (metalnego przejściowego). Niestety, wyniki spektralne, pochodzące z obserwacji zmian nefeloauksetycznych dla jonów metali przejściowych w środowisku anionów tlenkowych, wykazują duży rozrzut wyników.

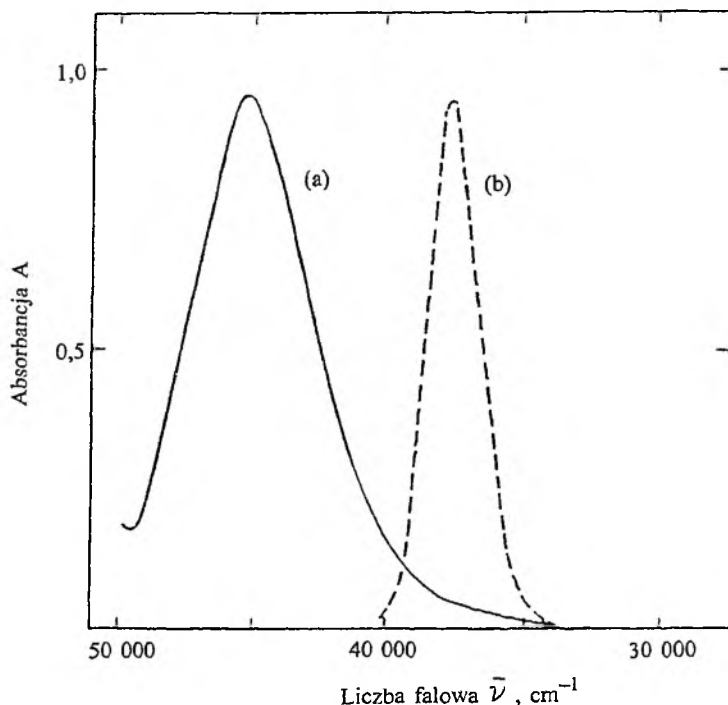
Duffy i Ingram [21, 22] stwierdzili istnienie efektu nefeloauksetycznego w wypadku jonów metali z bloku p . Szczególnie wyraźnie ten efekt demonstrują jony typu $d^{10}s^2$, jak: Tl^+ , Pb^{2+} i Bi^{3+} . Ich pasma absorpcyjne w nadfiolecie, wynikające z przejść typu $s-p$ wewnątrz powłoki, oznaczono $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ i $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$. Szczególnie dużemu przesunięciu w związku ze zmianą parametru h ulega pasmo związane z przejściem $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$. Istotne jednak jest to, że dla wymienionych jonów $d^{10}s^2$ istnieje również liniowa zależność między h i liczbą falową $\bar{\nu}$ pasma odpowiadającego przejściu singlet-tryplet. Wyraża to równanie

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_f - k\bar{\nu}_f h, \quad (3)$$

wynikające ze skojarzenia poprzednio wymienionych zależności (1) i (2), aktualnych dla jonów metali przejściowych. Ponadto okazuje się, że istnieje bardzo dobra zgodność między wartością $\bar{\nu}_f$ otrzymaną przez ekstrapolację zależności $\bar{\nu}(h)$ do wartości $h = 0$, a wartością $\bar{\nu}_f$ dla pasma absorpcyjnego uzyskanego za pomocą wyładowań w gazie [23].

Przesunięcie spektroskopowe, pokazane na rys. 2, jest dobrą ilustracją, jak zmiana zdolności donorowych elektronów atomów tlenu, pochodzących z różnych środowisk, wpływa na pozycję pasma $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$. Wobec tego, wygodnie będzie wyrazić zasadowość jakiegoś szkła tlenkowego jako stosunek zdolności donorowych atomów tlenu w tym szkłe do tychże zdolności w wypadku wolnego jonu O^{2-} . Oczywiście, wartość takiego stosunku można uzyskać z pomiarów spektroskopowych.

Reisfeld [24, 25] zauważyła jednak, że wartość h otrzymana w wypadku badania środowiska szklatego zależy od rodzaju jonu $d^{10}s^2$ użytego jako sonda w badaniach spektralnych. Jest to spowodowane wzajemną zależnością między h oraz k , wpływ na te wielkości ma bowiem środowisko, w którym umieszczono dany jon sondujący. Zmiana h zależna od jonu $d^{10}s^2$ jest wpraw-



Rys. 2. Widmo absorpcyjne Pb^{2+} : (a) w szkle boranowo-sodowym (20% Na_2O , $[\text{Pb}^{2+}]$ 0,00113 M, grubość próbki 1,50 mm) w porównaniu z Pb^{2+} w 11 M HCl (b) [4]

dzie nieduża, tym niemniej uznano ją za trudność w rozwiązywaniu problemu zasadowości materiałów tlenkowych [26]. Aby rozwiązać ten problem, Duffy [23] zaproponował, by wyrazić zasadowość Lewisa dla jakiegoś materiału tlenkowego za pomocą stosunku $h'/h_{\text{O}_2^-}$, gdzie h' jest wartością h wyznaczoną dla środowiska przez dany jon $d^{10}s^2$, $h_{\text{O}_2^-}$ zaś reprezentuje wartość tego parametru dla tego samego jonu umieszczonego w ekstremalnie zasadowym środowisku tlenkowym¹. Właśnie ten stosunek definiuje *zasadowość optyczną* Λ . Jej wartości dla układów tlenkowych wyznacza się, używając jonów sondujących: Tl^+ , Pb^{2+} czy też Bi^{3+} . Jednak większość danych spektroskopowych uzyskano dla Pb^{2+} , a to ze względu na jego niezbyt szerokie pasmo $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ o wyraźnym pojedynczym maksimum [5].

Parametr h' wyznacza się z przekształconego równania (3), czyli z zależności

$$h' = (\bar{\nu}_f - \bar{\nu}_{\text{sr}}) / k\bar{\nu}_f, \quad (4)$$

gdzie: $\bar{\nu}_{\text{sr}}$ jest liczbą falową (w cm^{-1}), odpowiadającą maksimum pasma absorpcyjnego Pb^{2+} w środowisku tlenkowym. Zwłaszcza dla jonu Pb^{2+} ta zależność ma postać: $h' = (60\,700 - \bar{\nu}) / 12\,100$, gdy podstawia się wartość ekstrapolowaną $\bar{\nu}_f = 60\,700 \text{ cm}^{-1}$ oraz $k = 0,20$ [23].

¹ W praktyce eksperymentalnej takie środowisko zapewnia CaO.

Ponieważ z definicji $\Lambda = h'/h_{O^{2-}}$, więc praktycznie zasadowość optyczną oblicza się z danych spektroskopowych:

$$\Lambda = \frac{\bar{\nu}_f - \bar{\nu}_{sr}}{\bar{\nu}_f - \bar{\nu}_{O^{2-}}} = \frac{\Delta\bar{\nu}}{\Delta\bar{\nu}_{O^{2-}}}, \quad (5)$$

a stosując jony Pb^{2+} jako sondy: $\Lambda = \Delta\bar{\nu}/31000$. W tych równaniach $\bar{\nu}_{O^{2-}} = 29700 \text{ cm}^{-1}$ wskazuje na położenie maksimum wspomnianego pasma absorpcyjnego jonu Pb^{2+} , będącego domieszką w sieci CaO, w której jon ołowiu(II) znajduje się w otoczeniu pseudorzeczywistych jonów O^{2-} . Oczywiście, rzeczywiste jony O^{2-} są bardzo nietrwałe i dążą do samorzutnego pozbycia się elektronu. Świadczy o tym chociażby powinowactwo elektronowe tego jonu równe $-1,2 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ (7,5 eV), gdy tymczasem wartości powinowactwa elektronowego dla jonów chlorowcowych są dodatnie i wynoszą od 4,8 do $6,4 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ (3–4 eV) [26].

TEORETYCZNA ZASADOWOŚĆ OPTYCZNA

Nie zawsze można wyznaczyć zasadowość optyczną z położenia maksimum pasma $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ jonu $d^{10}s^2$. Wiele substancji tlenkowych, w tym również niektóre szkła², właśnie w ultrafioletowym zakresie widma mają podstawową krawędź absorpcji, która przesłania wspomniane pasmo. Dla takich materiałów Duffy i Ingram zaproponowali teoretyczną zasadowość optyczną Λ_{cal} [4], którą posługiwaliśmy się w naszej pracy badawczej, w celu usystematyzowania badanych układów szklistych.

Duffy i Ingram zwrócili uwagę, że w szkle o ogólnym wzorze $M_mO_n - Y_pO_q$ obniżenie elektronowej siły donorowej O^{2-} przez jony metalu M^{n+} i niemetalu Y^{q+} , odpowiadające różnicy liczb falowych $(\bar{\nu}_{sr} - \bar{\nu}_{O^{2-}})$, może być spowodowane przez:

1) neutralizację części ładunku ujemnego za pomocą kationów M^{n+} i Y^{q+} oraz

2) właściwości polaryzujące albo przyciągające elektrony każdego z kationów.

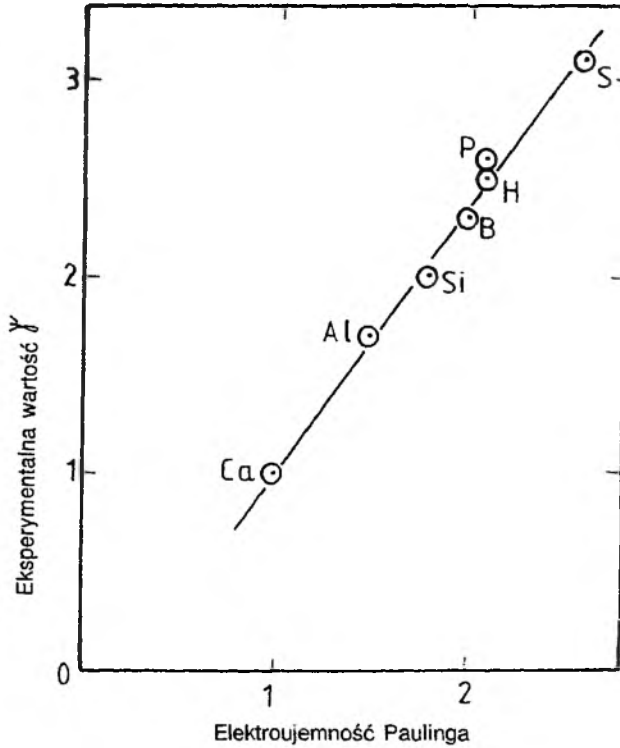
Właściwość (2) można oszacować na podstawie wyznaczonego eksperymentalnie przesunięcia spektroskopowego, jako tzw. *modyfikujący parametr zasadowości* γ [27, 28]. Ten parametr ma podstawowe znaczenie w obliczeniach Λ_{cal} i wyznacza się go z równania

$$\gamma = 1,36(x - 0,26), \quad (6)$$

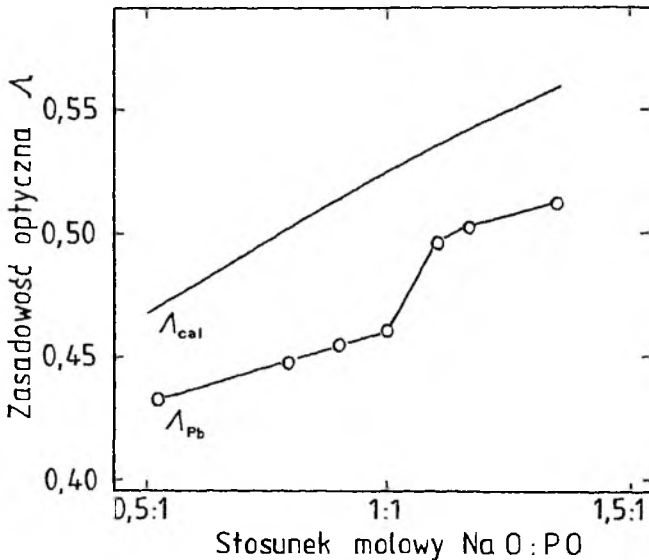
które zawiera elektroujemność Paulinga x [29]³. Zauważono bowiem dobrą prostoliniową zależność między γ a x , o czym niech świadczy wykres na rys. 3

² Zwłaszcza te zabarwione jonami metali przejściowych.

³ W naszych pracach używaliśmy wygodniejszej skali elektroujemności, a mianowicie skali według Allreda [46]. Wobec tego obowiązywała zależność: $\gamma_A = 1,29(x_A - 0,27)$ [4].



Rys. 3. Wykres zależności modyfikującego parametru zasadowości γ dla niektórych pierwiastków w tlenkowych układach szklistych w zależności od elektrojemności Paulinga x . Wartość γ obliczono z danych spektroskopowych sondującego jonu Pb^{2+} [28]. Linia prosta jest zgodna z równ. (6)



Rys. 4. Tendencje zmian zasadowości optycznej (teoretycznej Λ_{cal} i wyznaczonej jonem sondującym Pb^{2+} Λ_{Pb}) w układzie szklistym $Na_2O-P_2O_5$. Linie oznaczoną Λ_{Pb} wykreślono jedynie po to, by ułatwić obserwację zmian [31]

Modyfikujący parametr zasadowości wyznacza się, uwzględniając wkład danego kationu w obniżenie elektronowej siły donorowej jonu tlenkowego. Można wobec tego stwierdzić, że zasadowość optyczna układów z anionami tlenu zależy ilościowo od:

1) skłonności kationów A, B, ... do zmniejszenia właściwości donorowych jonu tlenkowego (wyrażają to empiryczne parametry „modyfikujące zasadowość” $\gamma_A, \gamma_B, \dots$);

2) stopnia utlenienia z_A, z_B, \dots kationów;

3) stosunku liczby kationów do ogólnej liczby jonów tlenkowych r_A, r_B, \dots , np. w szkłe $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$, $r_{\text{Ca}} = 1/6$, $r_{\text{P}} = 1/3$.

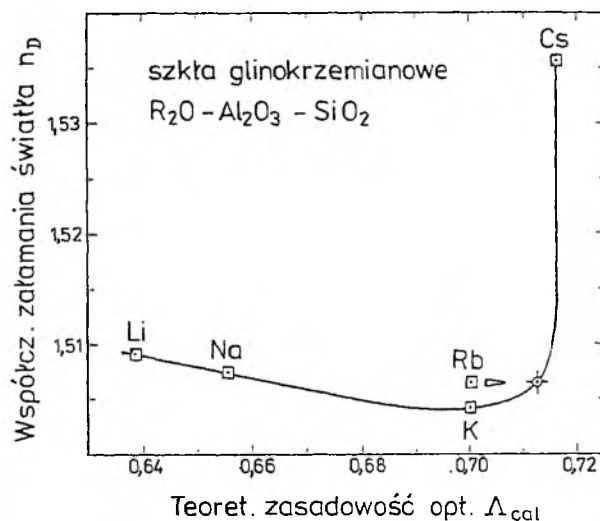
Zależność między tymi trzema czynnikami a przesunięciem spektroskopowym wyraża się, jak następuje:

$$1 - \frac{\bar{\nu}_f - \bar{\nu}_{\text{sr}}}{\bar{\nu}_f - \bar{\nu}_O} = \frac{z_A r_A}{z_O} \left(1 - \frac{1}{\gamma_A}\right) + \frac{z_B r_B}{z_O} \left(1 - \frac{1}{\gamma_B}\right) + \dots, \quad (7)$$

gdzie: z_O jest stopniem utlenienia tlenu; $z_O = 2$. Wykorzystując równanie (5), można wyprowadzić wzór na obliczanie teoretycznej zasadowości optycznej:

$$A_{\text{cal}} = 1 - \left[z_A \cdot \frac{r_A}{2} \left(1 - \frac{1}{\gamma_A}\right) + z_B \cdot \frac{r_B}{2} \left(1 - \frac{1}{\gamma_B}\right) + \dots \right]. \quad (8)$$

Tak więc, można wyznaczyć wartość A_{cal} dla każdego szkła tlenkowego, uwzględniając jego skład (w tym również niestechiometryczny) i korzystając



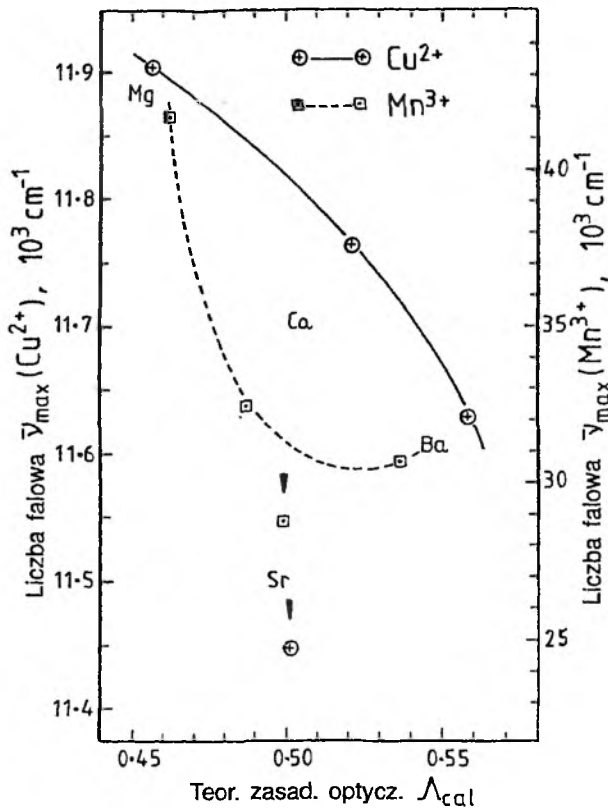
Rys. 5. Współczynnik załamania światła n_D dla szkieł glinokrzemianowych $\text{R}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ w zależności od teoretycznej zasadowości optycznej A_{cal} [15]. Odmienne zaznaczony punkt dla Rb oznacza poprawioną wartość A_{cal} , wyznaczoną za pomocą interpolacji z prostoliniowego wykresu $\text{R}_{\text{O}^{2-}}$ od A_{cal} (zob. rys. 10)

z wartości modyfikującego parametru zasadowości γ dla różnych kationów, np. Na^+ , Ca^{2+} , Si^{4+} lub P^{5+} , wchodzących najczęściej w skład danego szkła. Gdy znane są zasadowości składników tlenkowych: $\Lambda_A = 1/\gamma_A$, $\Lambda_B = 1/\gamma_B$ itd., wtedy zasadowość optyczną szkła oblicza się wprost ze wzoru

$$\Lambda_{\text{cal}} = X_A \Lambda_A + X_B \Lambda_B + \dots, \quad (9)$$

gdzie X_A , X_B itd. są ułamekami molowymi składników tlenkowych [30].

Ogólnie stwierdzono dobrą zgodność zasadowości Λ_{cal} , obliczonej z równań (8) lub (9), z wartościami wielkości fizycznych wyznaczonymi eksperymentalnie [27, 28]. Istnieje więc parametr w postaci Λ_{cal} , który pozwala śledzić systematycznie zmiany niektórych właściwości fizycznych i chemicznych (zwłaszcza optycznych) i to bez względu na skład jakościowy i ilościowy szkła. Nie można jednak zapomnieć, że wartość Λ_{cal} otrzymana na podstawie obliczeń teoretycznych świadczy jedynie o pewnej „doskonałej” zasadowości, uśrednionej po wszystkich ato-

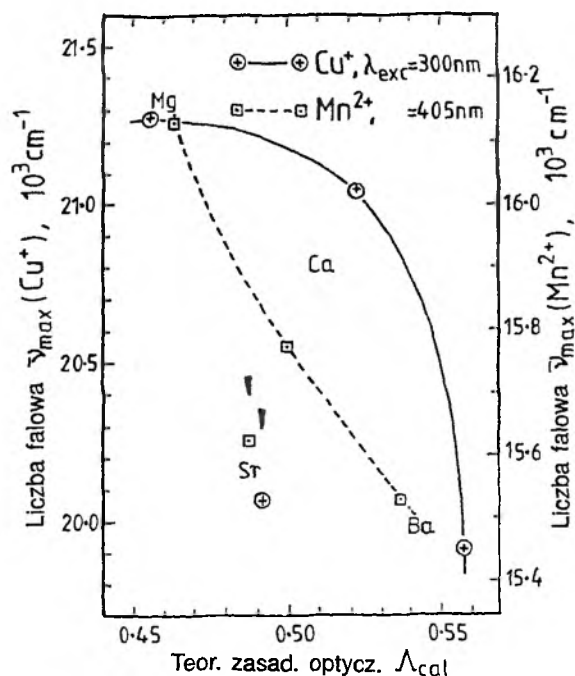


Rys. 6. Zależności między liczbą falową $\bar{\nu}_{\text{max}}$, odpowiadającą pozycji maksimum pasm absorpcyjnych jonów $\text{Cu}(\text{II})$ albo $\text{Mn}(\text{III})$, a teoretyczną zasadowością optyczną Λ_{cal} dla szkieł fosforanowych z układu $\text{M}(\text{II})\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$, gdzie $\text{M}(\text{II}) = \text{Mg}$, Ca , Sr i Ba , domieszkowanych CuO lub Mn_2O_3 . Zwraca uwagę pozycja Sr poza monotonicznym przebiegiem zależności [54]

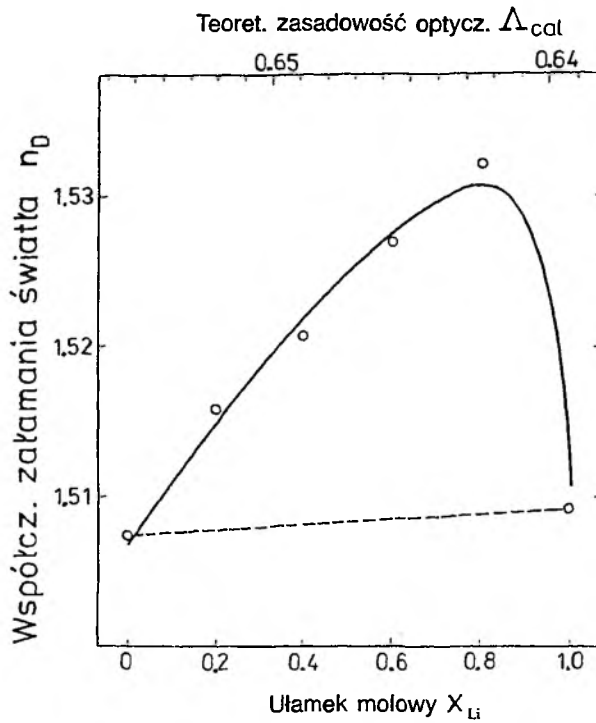
mach tlenu zawartych w szkle. I tak, zasadowość ta nie może uwzględnić chociażby takich defektów struktury, jak rozdział faz w szkle albo zmiana liczby nie mostkujących atomów tlenu. Tak dzieje się np. w szkle $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$, gdy zostanie przekroczony stosunek molowy składników 1:1 na korzyść Na_2O (rys. 4). Dla tego punktu zmiana eksperymentalnej zasadowości optycznej ze składem (używając sondy Pb^{2+}) wykazuje, w odróżnieniu od Λ_{cal} , gwałtowną zmianę siły elektrodonorowej. Jednak takie odchylenia między przewidywanymi a eksperymentalnie wyznaczonymi wartościami zasadowości optycznej mogą sygnalizować krytyczne zjawiska strukturalne [31].

Zmiany wartości współczynnika załamania światła n_D ze wzrostem Λ_{cal} przedstawiono na rys. 5 dla szkieł glinokrzemianowych $\text{R}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ($\text{R} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) [15]. Początkowo, wraz ze wzrostem masy molowej litowca, zależność ta ma charakter wolno malejący, by następnie po przejściu przez minimum, leżące w pobliżu punktów odpowiadających szkłom z K i Rb, wykazać szybki wzrost dla szkła Cs.

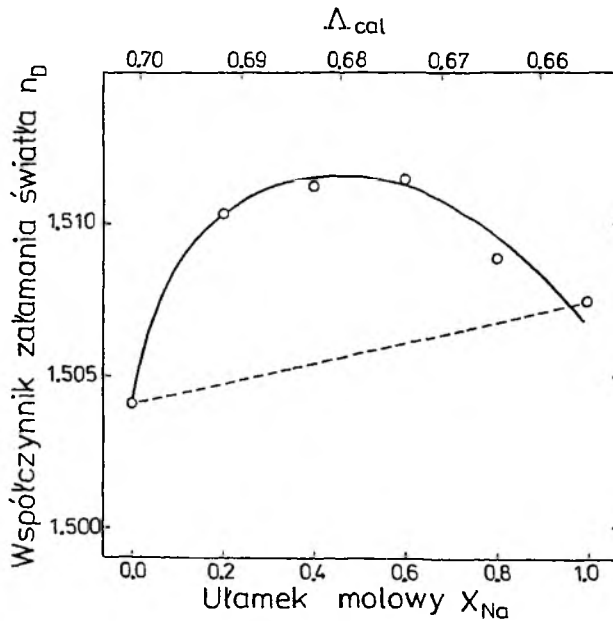
Bardzo wygodnie jest wykreślić zmiany pozycji maksimum pasm absorpcyjnych, czy emisyjnych, dla jonów Cu lub Mn domieszkujących szkła fosforanowo-berylowcowe $\text{M(II)O-P}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) w funkcji teorety-



Rys. 7. Zależności między liczbą falową $\bar{\nu}_{\text{max}}$, odpowiadającą pozycji maksimum pasm emisyjnych jonów Cu(I) albo Mn(II), a zasadowością optyczną Λ_{cal} dla szkieł z układu $\text{M(II)-P}_2\text{O}_5$, gdzie $\text{M(II)} = \text{Mg, Ca, Sr}$ i Ba , domieszkowanych CuO lub Mn_2O_3 . Podobnie jak poprzednio (zob. rys. 5), obserwuje się „anomalie strontową” [54]



Rys. 8. Zmiany współczynnika załamania światła n_D dla szkieł mieszanych alkalicznych $Li_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ w $25^\circ C$ w zależności od ułamka molowego litu X_{Li} i teoretycznej zasadowości optycznej Δ_{cal} [53]



Rys. 9. Zmiany współczynnika załamania światła n_D dla szkieł mieszanych alkalicznych $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ w $25^\circ C$ w zależności od ułamka molowego sodu X_{Na} i teoretycznej zasadowości optycznej Δ_{cal} [13]

cznej zasadowości optycznej. Skład wytopu, z którego je otrzymywano, zmienił się, niestety, od próbki do próbki, ze względu na intensywną sublimację P_2O_5 w temperaturze powyżej $1000^\circ C$ [16]. Przebieg tych krzywych zależności $\bar{v}_{\max}(\Lambda_{\text{cal}})$ pokazano dla absorpcji na rys. 6, a dla emisji na rys. 7.

Dla szkielek mieszanych alkalicznych typu $Li_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ lub $Na_2O-K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ wraz ze zmianą ułamka molowego, odpowiednio, $X_{Li} = Li_2O/(Li_2O + Na_2O)$ lub $X_{Na} = Na_2O/(Na_2O + K_2O)^4$, odnotowano (por. rys. 8 i rys. 9) typowe dla układów mieszanych alkalicznych nieliniowe zmiany współczynnika załamania światła n_D z odchyleniem ujemnym od zależności prostoliniowej, mimo liniowych zmian składu (lub zasadowości Λ_{cal}) [13, 52]. Takie zjawisko jest typowe dla tego typu szkielek i zwie się *efektem mieszanym alkalicznym* (ang. *mixed alkali effect*) [50].

KORELACJA MIĘDZY REFRAKCJĄ MOLOWĄ $R_{O^{2-}}$ A TEORETYCZNĄ ZASADOWOŚCIĄ OPTYCZNĄ Λ_{cal}

Równanie Lorentza-Lorenza jest zależnością refrakcji molowej R substancji o masie molowej μ i gęstości ρ od współczynnika załamania światła n :

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{\mu}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N \alpha, \quad (10)$$

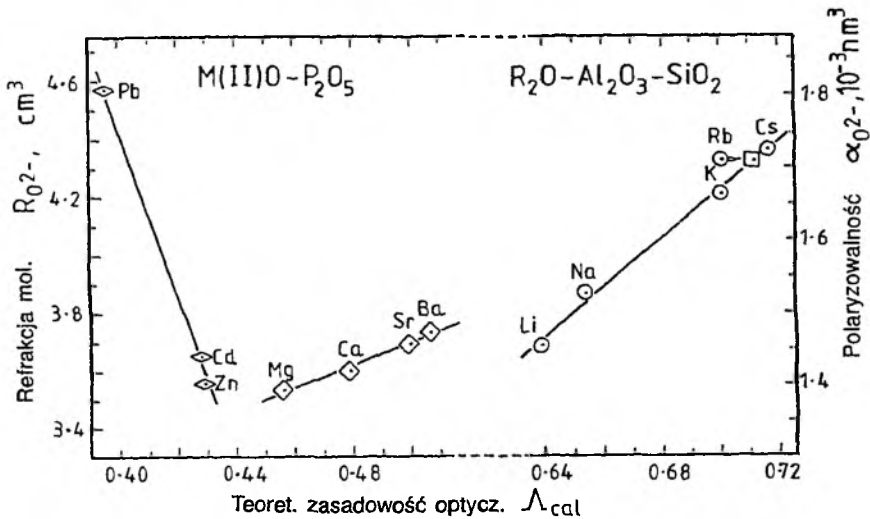
gdzie N oznacza liczbę Avogadra, a α — polaryzowalność. Stwierdzono, że refrakcja molowa jest z pewnymi ograniczeniami addytywną wielkością fizyczną. Można więc różnym atomom lub wiązaniom przypisać odpowiednie jej wartości, by następnie za ich pomocą oszacować z umiarkowaną dokładnością refrakcję innych cząsteczek [32]. Oczywiście, w związku z zależnością (10) oczekuje się również addytywnych właściwości polaryzowalności.

Jak wiadomo, do wyznaczenia współczynnika załamania światła stosuje się najczęściej tzw. linię sodu D (z przedziału długości fal 589,0–589,6 nm), co odpowiada częstości $5 \cdot 10^{14}$ Hz. Tak wysoka częstość pozwala z równania Lorentza-Lorenza obliczyć polaryzowalność równą wyłącznie polaryzowalności elektronowej, to znaczy wielkość odpowiedzi wyłącznie elektronów na zmienne pole elektryczne [33, 34].

Dzięki równaniu (10) możliwe jest obliczenie refrakcji molowej R szkielek tlenkowych, a addytywność tej wielkości w wypadku prostych szkielek pozwala z kolei wyznaczyć wartości refrakcji molowej jonów O^{2-} ($R_{O^{2-}}$). Fajans [35–37] stwierdził, że refrakcja molowa tych jonów jest miarą „swobody” elektronów w układzie badanym, natomiast Dietzel [38] uważa, że ujawnia ona stosunek między zwartością układu elektronowego jonów O^{2-} a siłą pola kationów. Po prostu $R_{O^{2-}}$ (albo $\alpha_{O^{2-}}$) może być używana jako miara zasadowości jonów tlenkowych. Należy jednak zdawać sobie sprawę z tego, że

⁴ Co pociąga za sobą proporcjonalne zmiany teoretycznej zasadowości optycznej Λ_{cal} .

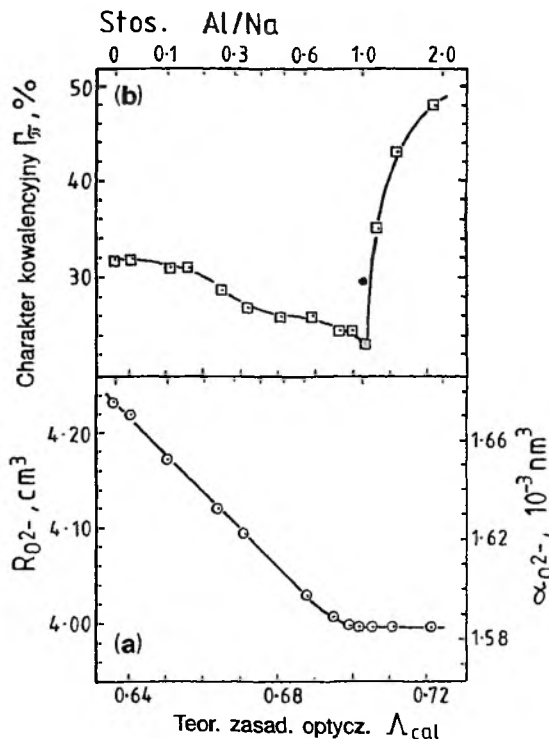
wartość refrakcji (i polaryzowalności) jest wartością uśrednioną. Jest bowiem sumą po odpowiedziach elektronów wszystkich jonów O^{2-} na pole elektryczne. Z tego powodu wartość $R_{O^{2-}}$ jest odbiciem całkowitej zasadowości Lewisa, na którą składają się zasadowości takich rodzajów jonów tlenkowych, jak: mostkujące, nie mostkujące czy też nie mostkujące z podwójnym wiązaniem, występujące w szklach fosforanowych.



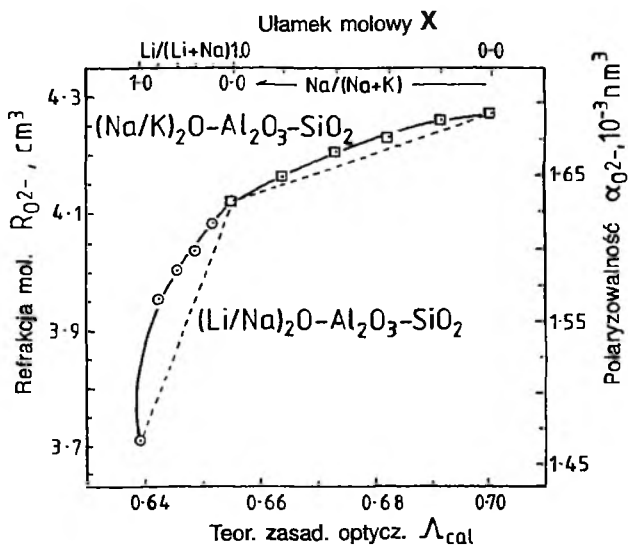
Rys. 10. Zmiany refrakcji molowej $R_{O^{2-}}$ w funkcji zasadowości optycznej Λ_{cal} dla szklanych glinokrzemianów litowcowych i fosforanów berylowcowych oraz innych [55]

Szklą glinokrzemianowo-litowcowe prezentują, przedstawioną na rys. 10, prostoliniową korelację między $R_{O^{2-}}$ a zasadowością Λ_{cal} [15]. Na tym wykresie widać, że elektroujemność Rb dla tego układu szklatego powinna wynosić 0,80, gdy tymczasem według Allreda [46] jest równa 0,82. Prostoliniową zależność stwierdzono również dla szkieł fosforanowo-berylowcowych $M(II)O-P_2O_5$, gdzie $M(II) = Mg, Ca, Sr, Ba$ [16]. Jednak wyjątkowo dla grupy trzech szkieł fosforanowych z Zn, Cd i Pb refrakcja molowa maleje ze wzrostem zasadowości optycznej.

Ponieważ refrakcja molowa jonów O^{2-} jest eksperymentalną miarą zasadowości, nie zawsze należy się spodziewać monotonicznej zależności między $R_{O^{2-}}$ a teoretyczną zasadowością optyczną. Taki niemonotoniczny przebieg następuje w wypadku zmian strukturalnych w szkle, wynikających ze zmiany składu. Widać to szczególnie wyraźnie dla szkieł $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$, gdy zmienia się stosunek Al/Na [14]. Na wykresie (rys. 11a) wyraźne załamanie zmian następuje w charakterystycznym punkcie, dla którego $Al/Na = 1$. Niewątpliwie w tym punkcie następuje zmiana strukturalna. Wyniki eksperymentalne wskazują na obecność jonów Al^{3+} w otoczeniu tetraedrycznym, gdy $Al/Na < 1$. Sytuacja strukturalna dla szkieł glinokrzemianowo-sodowych natomiast, w wypadku gdy stosunek Al/Na przybiera wartości większe od 1, nie jest



Rys. 11. (a) Zmiany refrakcji molowej jonów O^{2-} $R_{O^{2-}}$ i (b) zasadowości Γ_{π} dla szkieleł z układu $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ w zależności od stosunku Al/Na i teoretycznej zasadowości optycznej Λ_{cal} [14]



Rys. 12. Wykres refrakcji molowej jonów O^{2-} $R_{O^{2-}}$ i polaryzowalności $\alpha_{O^{2-}}$ w funkcji zasadowości optycznej Λ_{cal} oraz ułamka molowego x dla szkieleł mieszanych alkalicznych: $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ i $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [13, 53]

dokładnie rozpoznana. Na temat struktury tych szkieł właśnie w tym zakresie składu istnieją różne koncepcje [47–49].

Oczywiście, przykładem odchylenia krzywej zależności $R_{O^{2-}}$ w funkcji Λ_{cal} od zależności prostoliniowej są szkła mieszane alkaliczne $Li_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ [56], co ilustruje rys. 12. Jak widać, podobny nieliniowy typ zależności reprezentuje inny układ glinokrzemianowy mieszany alkaliczny, mianowicie z $(Na_2O + K_2O)$ [13].

KORELACJA MIĘDZY WSPÓŁCZYNNIKIEM Γ_π A TEORETYCZNĄ ZASADOWOŚCIĄ OPTYCZNĄ Λ_{cal}

Wykazano, że w kompleksach oktaedrycznych wiązanie typu π ma znaczny wpływ na częściowo zajęte orbitale, np. t_{2g} [39]. Ten fakt wykorzystał Imagawa [40] do pomiaru zasadowości atomów tlenu w materiale tlenkowym, korzystając przy tym z danych spektroskopii elektronowej i elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) dla szkieł domieszkowanych sondującymi jonami Cu(II). Zasadowość tlenu w tej koncepcji dotyczy wolnych par elektronowych atomów tego pierwiastka, tworzących sferę koordynacyjną Cu^{2+} . Okazuje się bowiem, że najwyższy zajęty orbital molekularny kompleksu miedzi(II) jest orbitalem niewiążącym o symetrii π , zlokalizowanym głównie na atomie tlenu. Kowalencyjność wiązania Cu(II)—O o symetrii π w płaszczyźnie równikowej kompleksu Cu(II), Γ_π , zwana „zasadowością Imagawy”, jest więc miarą stopnia lokalizacji tego najwyższego niewiążącego orbitala na skoordynowanym atomie tlenu.

Koncepcję Imagawy należy traktować jako inny, niezależny (w stosunku do propozycji Duffy’ego i Ingrama [4]) sposób pomiaru zasadowości atomów tlenu w szklach. Trzeba jednak przy interpretacji wyników pomiaru Γ_π mieć na uwadze fakt, że jony miedzi(II), tak jak inne jony metali przejściowych, mogą wykazywać tzw. „selektywność miejsca”. To zjawisko cechuje się nierównomiernym rozproszeniem jonów metalu w masie szkła. Jony te mogą więc skupiać się w wybranych miejscach materiału szklistego, co przy ich dużej koncentracji może doprowadzić do utworzenia klasterów [41].

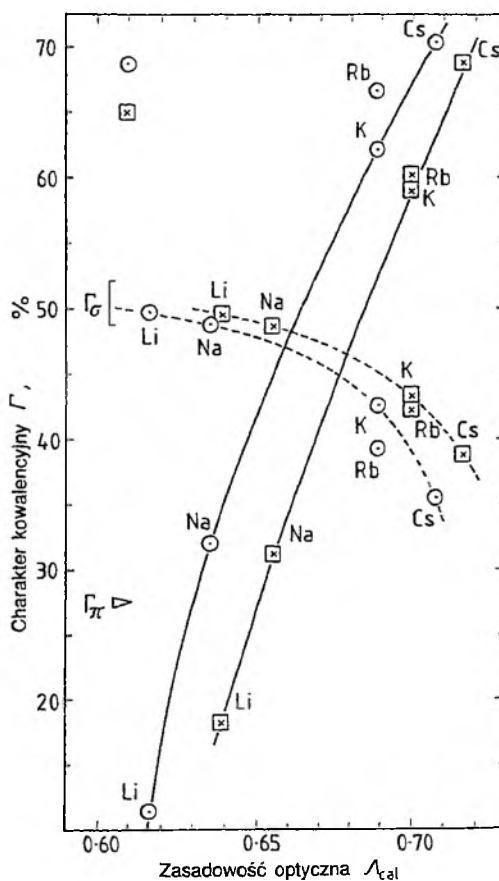
Szklą tlenkowe, domieszkowane jonami Cu^{2+} , wykazują następującą sekwencję parametrów spektralnych EPR: $g_{||} > g_{\perp}$. Anizotropia i taka sekwencja wartości czynnika g potwierdzają fakt występowania sześciokoordynacyjnych kompleksów miedzi(II) o znacznym wydłużeniu osiowym (symetria D_{4h}) [40, 42, 43]. Kompleksy miedzi(II), tak znacznie odkształcone tetragonalnie, spełniają warunki pozwalające na zastosowanie analizy opracowanej przez Makiego i McGarveya [44], a nieznacznie zmienionej przez Kivelsona i Neimana [45].

Spśród orbitali molekularnych kompleksu miedzi(II) z ligandami tlenowymi najistotniejsze w tych rozważaniach są orbitale: podstawowy B_{1g} , określony przez współczynnik α i następny najniżej leżący B_{2g} związany ze współczynnikiem β_1 . Orbital B_{1g} odnosi się do wiązania σ w płaszczyźnie równiko-

wej kompleksu Cu^{2+} , a B_{2g} do wiązania typu π w tej samej płaszczyźnie. Natomiast wartości α^2 i β_1^2 są miarą donacji elektronu liganda tlenkowego w kierunku orbitala $3d$ jonu centralnego, odpowiednio, w stanie podstawowym B_{1g} i w stanie wzbudzonym B_{2g} . Wygodniej jednak jest stosować zamiast tych współczynników *znormalizowane kowalencyjności wiązania* $\text{Cu}^{2+}-\text{O}$ o symetrii σ lub π , zależne funkcyjnie od tych współczynników, a wyrażone odpowiednio:

$$\Gamma_\sigma = \frac{200(1-S)(1-\alpha^2)}{1-2S} (\%), \quad \Gamma_\pi = 200(1-\beta_1^2) [\%]. \quad (17)$$

Wyniki doświadczalne przedstawione na rys. 13 wskazują, że $\Gamma_\pi(\beta_1^2)$ zmienia swe wartości w dużo szerszym zakresie niż $\Gamma_\sigma(\alpha^2)$ [15]⁵. Z tego powodu Γ_π jest używany jako wskaźnik charakteru kowalencyjnego.



Rys. 13. Zakresy zmian kowalencyjności wiązania σ w płaszczyźnie równikowej (Γ_σ) i kowalencyjności wiązania π w tej samej płaszczyźnie (zasadowość $\text{Imagawy } \Gamma_\pi$) w kompleksie Cu^{2+} w szklach krzemianowych $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ i glinokrzemianowych $\text{R}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ w funkcji teoretycznej zasadowości optycznej Λ_{cal} [15]

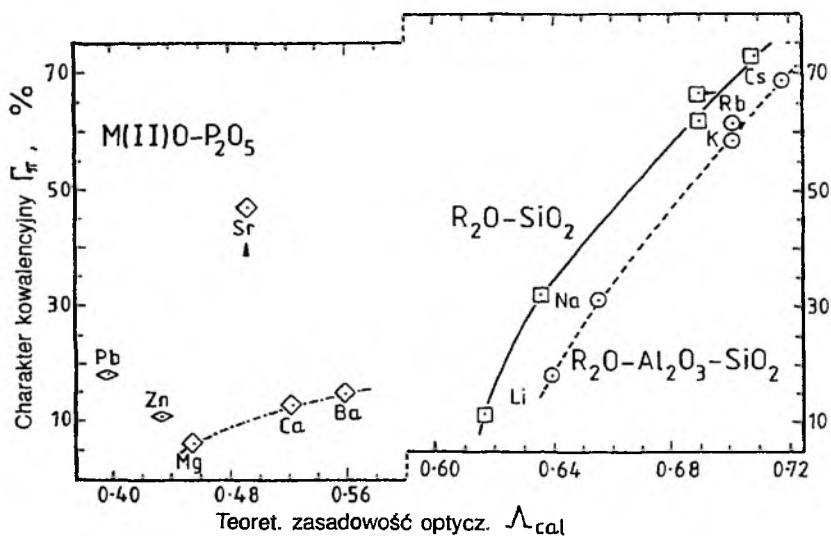
⁵ Zmiany Γ_σ są zbyt małe, by mieć praktyczne znaczenie.

W wypadku układu wiązań $Y-O-Cu^{2+}$ ($Y = Si, P$, względnie inny atom sieciotwórczy), kowalencyjność Γ_{π} świadczy o konkurencji w przyciąganiu swobodnej pary elektronowej jonu tlenu, leżącej pomiędzy jonem $Cu(II)$ a atomem tworzącym sieć Y . Wzrost siły wiązania $Y-O$ zmniejsza swobodę przemieszczania się tej pary elektronowej i powoduje, że Γ_{π} zdąża do zera. Tak więc kowalencyjność Γ_{π} , może być dobrą miarą zasadowości Lewisa jonów tlenkowych w szklach.

Jon miedzi(II), ze względu na swą wysoką liczbę koordynacyjną (L.K. 6) w szkle tlenkowym, spełnia w nim rolę jonu modyfikującego sieć. Styka się więc z zasady z nie mostkującymi jonami tlenkowymi, dlatego należy uznać zasadowość Imagawy za miarę zasadowości jedynie nie mostkujących jonów tlenkowych. Trzeba jednak zwrócić uwagę na zjawisko selektywności miejsca dla jonów Cu^{2+} , które może spowodować, że wyniki pomiarów Γ_{π} dla poszczególnych szkieł tlenkowych mogą być nieporównywalne.

Zgodnie z oczekiwaniem, że wzrostem polaryzowalności kationu R^+ w szeregu od Li^+ do Cs^+ [51] w szklach krzemianowych R_2O-SiO_2 i glinokrzemianowych $R_2O-Al_2O_3-SiO_2$, rośnie monotonicznie zasadowość Imagawy Γ_{π} (por. rys. 14). Jest to konsekwencją faktu, że Cu^{2+} jako sonda nie wykazuje żadnych niemonotonicznych zmian wartości parametrów spektralnych, takich jak $\bar{\nu}_{max}$ oraz $g_{||}$ i $A_{||}$, z systematyczną zmianą R od Li do Cs [15]. Na tych wykresach znowu widać, że dla badanych układów szklistych wartość elektroujemności dla Rb podana przez Allreda [46] wymaga korekty.

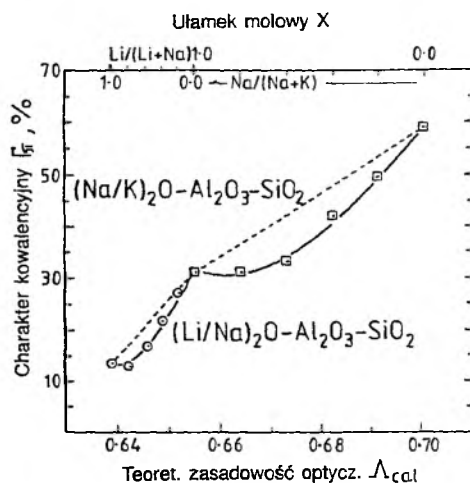
W wypadku szkieł fosforanowo-berylowcowych natomiast, układy z Mg ,



Rys. 14. Zmiana zasadowości Imagawy Γ_{π} dla układów szklanych: krzemianowych typu R_2O-SiO_2 , glinokrzemianowych $R_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (gdzie R to litowiec) i fosforanowych $M(II)O-P_2O_5$ (gdzie $M(II)$ to berylowiec lub Zn, Cd, Pb) w funkcji teoretycznej zasadowości optycznej Λ_{cal} [55]

Ca i Ba wyznaczałyby monotoniczny wzrost Γ_{π} z Λ_{cal} , jedynie ekstremalna pozycja szkła fosforanowego z Sr zakłóca tę tendencję (por. rys. 14). Taką „anomalię strontową” zauważono dla tego szeregu szkielek fosforanowych, gdy mierzono inne wielkości optyczne, jak położenie krawędzi optycznej [16] lub pozycję maksimum pasm absorpcyjnych i emisyjnych dla szkielek domieszkowanych jonami Cu lub Mn (por. rys. 6 i 7).

Znormalizowana kowalencyjność Γ_{π} jest dobrym wskaźnikiem zmian strukturalnych w szkiele, zwłaszcza wtedy gdy przedstawi się jej zmiany w funkcji zmian teoretycznej zasadowości optycznej Λ_{cal} . To stwierdzenie ilustruje dobrze przykład dla szkielek glinokrzemianowo-sodowego, dla którego (jak już wspomniano) zmiana strukturalna następuje przy przekroczeniu stosunku $\text{Al/Na} = 1$ (rys. 11b). Obserwuje się ponadto typowe, wyraźnie nieliniowe zmiany krzywej zależności Γ_{π} od Λ_{cal} (rys. 15) dla badanych szkielek mieszanych alkalicznych [13, 52].



Rys. 15. Wykres zasadowości Γ_{π} w funkcji zasadowości optycznej Λ_{cal} i ułamka molowego x dla szkielek mieszanych alkalicznych: $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ i $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [13, 53]

PODSUMOWANIE

Teoretyczna zasadowość optyczna Λ_{cal} jest miarą „doskonalej” zasadowości Lewisa atomów tlenu w materiałach tlenkowych. Z tego powodu nie odzwierciedla zmian strukturalnych w szklech w trakcie zmiany ich składu. Zależą tej miary jest możliwość zastosowania jej również do materiałów o składzie niestechiometrycznym. Zasadowość optyczna pozwala porównywać właściwości fizyczne i chemiczne materiałów złożonych z różnych składników tlenkowych i o różnym składzie ilościowym.

Eksperymentalną i sumaryczną miarą zasadowości wszystkich rodzajów atomów tlenu jest refrakcja molowa O^{2-} , $R_{O^{2-}}$. Inną eksperymentalną miarą zasadowości, ale wyłącznie nie mostkujących atomów tlenu, jest charakter kowalencyjny wiązania Cu(II)—O o symetrii π w płaszczyźnie równikowej kompleksu Cu(II), Γ_{π} , zwany inaczej zasadowością Imagawy.

Punkty krytyczne (ekstremalne i nieciągłości) na krzywych zależności $R_{O^{2-}}$ od A_{cal} lub Γ_{π} od A_{cal} wskazują na zmiany strukturalne w szkle w wyniku zmiany jego składu ilościowego oraz jakościowego.

Praca finansowana przez Komitet Badań Naukowych (UG-BW/800-5-0214-6).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J. A. Duffy, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, **57**, 3961.
- [2] J. H. Binks, J. A. Duffy, *J. Non-Cryst. Solids*, 1980, **37**, 387.
- [3] J. A. Duffy, M. D. Ingram, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 6448.
- [4] J. A. Duffy, M. D. Ingram, *J. Non-Cryst. Solids*, 1976, **21**, 373.
- [5] J. A. Duffy, *Bonding, Energy Levels and Bands in Inorganic Solids*, Longman Scientific & Technical, Harlow 1990, par. 2.6 i 6.4.
- [6] J. A. Duffy, M. D. Ingram, I. D. Sommerville, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1978, **74**, 1410.
- [7] D. R. Gaskell, *Trans. Iron Steel Inst. Japan*, 1982, **22**, 997.
- [8] D. R. Gaskell, *Metall. Trans.*, 1989, **20B**, 113.
- [9] R. W. Young, J. A. Duffy, G. J. Hassall, Z. Xu, *Ironmaking Steelmaking*, 1992, **19**, 201.
- [10] H. Hosono, H. Kawazoe, T. Kanazawa, *J. Non-Cryst. Solids*, 1979, **33**, 125.
- [11] A. Klonkowski, *Phys. Chem. Glasses*, 1981, **22**, 163.
- [12] A. Klonkowski, *ibid.*, 1983, **24**, 47.
- [13] A. Klonkowski, *J. Non-Cryst. Solids*, 1983, **57**, 339.
- [14] A. Klonkowski, *Phys. Chem. Glasses*, 1983, **24**, 166.
- [15] A. Klonkowski, *J. Non-Cryst. Solids*, 1985, **72**, 117.
- [16] A. Klonkowski, *Phys. Chem. Glasses*, 1985, **26**, 11.
- [17] G. Jeddelloh, *ibid.*, 1984, **25**, 163.
- [18] F. G. K. Baucke, J. A. Duffy, *ibid.*, 1991, **32**, 211.
- [19] C. K. Jørgensen, *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, Pergamon Press, Oxford 1962.
- [20] C. K. Jørgensen, *Oxidation Numbers and Oxidation States*, Springer-Verlag, Berlin 1969, s. 106.
- [21] J. A. Duffy, M. D. Ingram, *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**, 443.
- [22] J. A. Duffy, M. D. Ingram, *Inorg. Chim. Acta*, 1973, **7**, 594.
- [23] J. A. Duffy, *Structure and Bonding*, Springer-Verlag, Berlin 1977, t. 32, s. 147; J. A. Duffy, *J. Chem. Educ.*, 1996, **73**, 1138.
- [24] R. Reisfeld, L. Boehm, *J. Non-Cryst. Solids*, 1975, **17**, 209.
- [25] R. Reisfeld, *Structure and Bonding*, Springer-Verlag, Berlin 1976, t. 30, s. 65.
- [26] J. H. Binks, J. A. Duffy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 1985, **81**, 473.
- [27] J. A. Duffy, M. D. Ingram, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1975, **37**, 1203.
- [28] J. A. Duffy, M. D. Ingram, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1973, 635.

- [29] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca 1960, wyd. 3, s. 93.
- [30] J. A. Duffy, *J. Solid St. Chem.*, 1986, **62**, 145; V. Dimitrov, S. Sakka, *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**, 1735.
- [31] J. A. Duffy, M. D. Ingram, *J. Non-Cryst Solids*, 1992, **144**, 76.
- [32] J. W. Smith, *Electric Dipole Moments*, Butterworths Sci. Publ., London 1955, rozdz. 1 i 9.
- [33] W. A. Weyl, E. A. Marboe, *The Constitution of Glasses. A Dynamic Interpretation*, J. Wiley-Interscience, New York 1962, t. 1, rozdz. 5 oraz s. 55 i 61.
- [34] M. Davies, *Elektryczne i optyczne właściwości cząsteczek*, PWN, Warszawa 1968, rozdz. 2 i 3.
- [35] K. Fajans, *Chem. Engin. News*, 1949, **27**, 900.
- [36] K. Fajans, *Ceram. Age*, 1949, **54**, 288.
- [37] K. Fajans, *Chimia*, 1959, **13**, 349.
- [38] A. Dietzel, *Naturwiss.*, 1941, **29**, 537.
- [39] A. Carrington, C. K. Jørgensen, *Mol. Phys.*, 1961, **4**, 395.
- [40] H. Imagawa, *Phys. Stat. Sol.*, 1968, **30**, 469.
- [41] A. J. Bruce, J. A. Duffy, M. D. Ingram, *Phys. Chem. Glasses*, 1981, **22**, 104.
- [42] R. H. Sands, *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 1222.
- [43] I. Siegel, J. A. Lorenc, *J. Chem. Phys.*, 1966, **45**, 2315.
- [44] H. Hosono, H. Kawazoe, T. Kanazawa, *J. Non-Cryst. Solids*, 1979, **33**, 103.
- [45] A. H. Maki, B. R. McGarvey, *J. Chem. Phys.*, 1958, **29**, 31.
- [46] D. Kivelson, R. Neiman, *ibid.*, 1961, **35**, 149.
- [47] A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1961, **17**, 215.
- [48] D. E. Day, G. E. Rindone, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1962, **35**, 579.
- [49] E. D. Lacy, *Phys. Chem. Glasses*, 1963, **4**, 234.
- [50] D. J. Lam, A. P. Paulikas, B. W. Veal, *J. Non-Cryst. Solids*, 1980, **42**, 41.
- [51] A. Kłonkowski, *Postępy Fiz.*, 1982, **33**, 3.
- [52] J. R. Tessman, A. H. Kahn, W. Shockley, *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 890.
- [53] A. Kłonkowski, G. H. Frischat, T. Richter, *Phys. Chem. Glasses*, 1983, **24**, 47.
- [54] A. Kłonkowski, *Zesz. Nauk. P. Gd.*, 1987, nr 409, *Chem.* **29**, 3 (praca habil.)
- [55] A. Kłonkowski, *J. Non-Cryst. Solids*, 1987, **95/96**, 381.

Praca wpłynęła do Redakcji 1 października 1996

**WĘGLOWODORY NIEMETANOWE (NMHC)
W POWIETRZU ATMOSFERYCZNYM.**

CZEŚĆ I

**NON-METHANE HYDROCARBONS (NMHC)
IN THE AMBIENT AIR.**

PART I

Magdalena Kurdziel, Elżbieta Szczepaniec-Cięciak

*Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński,
ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków*

Abstract

Wprowadzenie

1. Występowanie niemetanowych węglowodorów (NMHC) w powietrzu atmosferycznym
 - 1.1. Naturalne i antropogeniczne źródła emisji NMHC
 - 1.2. Skład węglowodorów emitowanych z różnych źródeł
 - 1.3. Transport i zanik węglowodorów w atmosferze
 2. Stężenia NMHC w powietrzu atmosferycznym miast i na terenach nie zanieczyszczonych
 3. Czynniki wpływające na stężenia NMHC w powietrzu atmosferycznym
 4. Reaktywność węglowodorów. Smog fotochemiczny
- Piśmiennictwo cytowane
-

ABSTRACT

A review of literature regarding tropospheric non-methane hydrocarbons (NMHC) C_2-C_{10} has been elaborated. Their natural and anthropogenic sources, abundance in the atmospheric air together with the examples of concentration levels in different places (urban, rural, remote areas) have been presented. The impact of various factors (meteorological conditions, sources, etc.) on the changes of NMHC concentrations in the air has been briefly discussed.

WPROWADZENIE

Grupa organicznych zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego to wiele substancji różniących się strukturą i właściwościami chemicznymi, fizycznymi i toksycznymi. Zanieczyszczenia te mogą pochodzić ze źródeł zarówno naturalnych, jak i antropogenicznych. Występują w powietrzu w postaci gazowej, ciekłej (np. kondensaty par benzyny i olejów), a także mogą przechodzić do fazy stałej, adsorbując się na cząstkach pyłów (substancje mało lotne, np. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne WWA).

Węglowodory zajmują poczesne miejsce wśród organicznych zanieczyszczeń atmosfery zarówno pod względem wysokości stężeń, jak i rodzajów poszczególnych związków wykrywanych w powietrzu atmosferycznym na terenach zurbanizowanych i uprzemysłowionych oraz w rejonach, gdzie ingerencja ludzka jest znikoma. Dzieli się je na następujące grupy: metan; węglowodory niemietanowe (NMHC – *non-methane hydrocarbons*); węglowodory zawierające w cząsteczce kilkanaście atomów węgla (SVHC – *semi-volatile hydrocarbons*), wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne WWA (PAH – *polycyclic aromatic hydrocarbons*).

Metan wyodrębniany jest oddzielnie ze względu na swoje szerokie rozpowszechnienie w przyrodzie. Jest on naturalnym składnikiem czystego powietrza. Obecnie jego stężenie w powietrzu wynosi około 1,7 ppm i systematycznie wzrasta o około 1% rocznie.

Metan pochodzi przede wszystkim ze źródeł biogenicznych – procesów fermentacyjnych z udziałem bakterii anaerobowych, zachodzących na bagnach, mokradłach, torfowiskach, w lasach tropikalnych; procesów przemiany materii u zwierząt, emisji oceanicznych. Uwalniany jest przy rozmrażaniu bagiennych gleb arktycznych, które spowodowane jest ogólnym podwyższaniem temperatury powierzchni Ziemi. Część procesów biogenicznego tworzenia metanu jest powodowana przez człowieka – intensyfikacja hodowli i rolnictwa wpływa na znaczny wzrost emisji z takich źródeł, jak fermentacja jelitowa zwierząt przeżuwających, pola ryżowe i inne pola uprawne. Oprócz nich istotne znaczenie mają pożary lasów, buszu, wydobywanie i przesyłanie gazu ziemnego, kopalnie węgla, emisje z wysypisk śmieci i szamb.

Metan jest gazem cieplarnianym; jego udział w całkowitym efekcie szklarniowym wynosi około 20%. Reaktywność metanu w powietrzu jest niewielka w porównaniu z innymi węglowodorami, a czas życia w atmosferze może wynosić nawet 10 lat [1–4].

Do węglowodorów niemietanowych (NMHC) należą węglowodory alifatyczne i lekkie jednopierścieniowe węglowodory aromatyczne, zawierające w cząsteczce od 2 do zwykle 10 atomów węgla. W powietrzu miejskim wykryto ponad 300 węglowodorów C_2 – C_{12} [5].

Do grupy SVHC zalicza się węglowodory alifatyczne o długich łańcuchach, jednopierścieniowe węglowodory aromatyczne z dużymi podstawnika-

mi alkilowymi, a nawet lżejsze związki wielopierścieniowe (np. naftalen i jego pochodne). Liczba związków należących do tej grupy jest znaczna, zwykle jednak oznacza się je sumarycznie, poprzestając na identyfikacji węglowodorów występujących w najwyższych stężeniach lub grupuje się węglowodory według liczby atomów węgla w cząsteczce (C_{10} – C_{27}).

Głównym źródłem węglowodorów z grupy SVHC są procesy spalania różnego rodzaju paliw, a głównie spaliny samochodowe, zwłaszcza pojazdów z silnikiem Diesla. Stężenia SVHC są najwyższe na terenach zurbanizowanych, gdzie zawartości pojedynczych węglowodorów w powietrzu wahają się od kilku do kilkudziesięciu ng/m^3 i zwykle maleją wraz ze wzrostem mas cząsteczkowych związków. W powietrzu oceanicznym ich stężenia są stu-, a nawet tysiącrotnie mniejsze. Związki z grupy SVHC biorą aktywny udział w tworzeniu smogu fotochemicznego i ozonu [6, 7].

W próbkach środowiskowych wykrywa się ponad 100 związków należących do grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (PAH). Stanowią one najcięższą frakcję węglowodorów; ich cząsteczki zbudowane są z kilku, a nawet kilkunastu skondensowanych pierścieni aromatycznych. Mogą występować w powietrzu w fazie gazowej lub ulegać adsorpcji na cząsteczkach ciał stałych obecnych w powietrzu. Mimo że są stosunkowo reaktywne, mogą być przenoszone na znaczne odległości. Ich obecność stwierdza się bowiem nawet w miejscach znacznie odległych od centrów urbanistycznych i przemysłowych, np. nad oceanami, chociaż WWA pochodzą prawie wyłącznie ze źródeł antropogenicznych – powstają w wyniku spalania paliwa organicznego: drewna, torfu, węgla, produktów ropopochodnych, biomasy (pożary lasów, buszu, traw) oraz spalania odpadów. Emitowane są w wyniku procesów technologicznych zachodzących w przemyśle metalurgicznym, rafineriach, koksowniach. Znaczące ilości WWA wykrywa się w spalinach samochodowych i dymie tytoniowym.

WWA wzbudzają dużą uwagę ze względu na swoje kancerogenne i mutagenne właściwości (benzo(α)piren, benzo(a)antracen, benzo(j)fluoranten, benzo(e)piren, chryzen, indeno(1,2,3-cd)piren). Najwyższe stężenia WWA występują w miastach, gdzie wynosić mogą nawet kilkadziesiąt ng/m^3 . Na terenach nie zanieczyszczonych zawartość WWA w powietrzu jest tysiącrotnie mniejsza. W największych stężeniach występują zwykle fenantren, piren, chryzen, fluoranten [7–9].

Metan, węglowodory niemetanowe i część węglowodorów z grupy SVHC występują w powietrzu w postaci gazowej. WWA adsorbowane są na drobinach ciał stałych. Podobnie zachowują się cięższe SVHC, mające w cząsteczce powyżej 19 atomów węgla [6].

Najlżejsze węglowodory niemetanowe należą do grupy bardzo lotnych zanieczyszczeń organicznych VVOC (*very volatile organic compounds*) o temperaturach wrzenia do 50–100°C. Pozostałe NMHC zaliczane są do grupy lotnych zanieczyszczeń organicznych VOC (*volatile organic compounds*), która

obejmuje związki o temperaturach wrzenia w zakresie od 50–100°C do 240–260°C [10]. Do grup tych należą prócz węglowodorów również ich halogenopochodne, związki karbonylowe, alkohole, etery, estry. Czasem związki te określane są razem jako NMVOC – niemietanowe lotne związki organiczne (*non-methane volatile organic compounds*) [11].

Pod względem wielkości stężeń wszystkie węglowodory, łącznie z metanem, należą do śladowych zanieczyszczeń atmosfery. Definicja IUPAC określa bowiem substancję śladową jako taką, której stężenie jest mniejsze od 100 ppm, czyli 100 µg w 1 g ośrodka (roztworu, powietrza itp.) [10], a stężenia węglowodorów w powietrzu, nawet na terenach bardzo zanieczyszczonych, nie przekraczają tej wielkości.

Duże różnice w lotnościach, właściwościach fizykochemicznych oraz poziomach stężeń sprawiają, że każda grupa węglowodorów wywiera nieco inny wpływ na środowisko.

1. WYSTĘPOWANIE NIEMETANOWYCH WĘGLOWODORÓW (NMHC) W POWIETRZU ATMOSFERYCZNYM

Niemietanowe węglowodory emitowane są zarówno w wyniku naturalnych procesów zachodzących w przyrodzie, jak i działalności człowieka. Dane szacunkowe pozwalają przypuszczać, że na skalę globalną ilość węglowodorów pochodzących ze źródeł naturalnych kilkakrotnie przewyższa wielkość emisji ze źródeł antropogenicznych [7].

Antropogeniczne źródła zajmują zwykle stosunkowo niewielkie, w porównaniu z biogenicnymi, obszary powierzchni ziemi. Wielkość emisji NMHC przypadająca na jednostkę powierzchni i związane z tym stężenia węglowodorów na obszarach zurbanizowanych są zatem znacznie większe i są w ogromnej większości pochodzenia antropogenicznego. Jednocześnie jednak wyniki niektórych pomiarów wskazują na to, że węglowodory pochodzenia biogenicznego również i na terenach mało zanieczyszczonych (obszary rolnicze i wiejskie w USA) stanowią tylko około 10% ogólnej zawartości NMHC. Może to wskazywać, że przy szacowaniu całkowitej wielkości emisji NMHC istnieje tendencja do zawyżania wielkości jej części naturalnej przy jednoczesnym zaniżaniu wielkości emisji NMHC z pozamiejskich źródeł antropogenicznych [12, 13].

Z drugiej strony nie można jednak zupełnie zaniedbywać udziału węglowodorów biogenicznych w procesach fotochemicznych zachodzących np. w wielkich miastach. Ich stężenia zazwyczaj są tam niższe niż węglowodorów antropogenicznych, jednak i one mogą wywierać znaczny wpływ na tworzenie się smogu fotochemicznego [7, 14].

1.1. NATURALNE I ANTROPOGENICZNE ŹRÓDŁA EMISJI NMHC

Do źródeł biogenicznych zaliczyć należy przede wszystkim roślinność, a zwłaszcza drzewa. Innymi naturalnymi producentami węglowodorów są mikroorganizmy roślinne i zwierzęce żyjące w oceanach. Duże ilości NMHC uwalniają się do atmosfery w wyniku pożarów lasów, wybuchów wulkanów, procesów fermentacji bakteryjnej, z bagien, torfowisk, odchodów zwierzęcych czy też podczas naturalnego przedostawania się gazu ziemnego na powierzchnię ziemi [7, 12].

Skład emitowanych węglowodorów, zarówno jakościowy, jak i procentowa zawartość poszczególnych związków są charakterystyczne dla danego źródła, np. gatunku rośliny. W emisjach roślinnych dominuje izopren (2-metylo-1,3-butadien) i węglowodory z grupy terpenów; wykrywane są też znaczne ilości etylenu i innych węglowodorów alifatycznych C_2 – C_6 . Terpeny są składnikami roślinnych olejków eterycznych, wytwarzanych głównie przez drzewa szpilkowe, drzewa i krzewy z rodziny cytrusowatych i mirtowatych. Najbardziej, oprócz izoprenu, rozpowszechnione są α -pinen oraz myrcen, limonen, β -pinen, kareny [7, 8, 12]. Związki te nie występują w emisjach pochodzenia antropogenicznego.

Procesy fermentacji bakteryjnej dostarczają przede wszystkim węglowodorów lekkich – alkanów C_2 – C_5 oraz etylenu [2, 15]. Naturalne emisje oceaniczne są dość trudne do oszacowania – węglowodory zawarte w masach powietrza nad oceanami mogą być pochodzenia oceanicznego, ale mogą być też przywiewane z nad lądów. Prawdopodobnie głównymi składnikami emisji oceanicznych są lekkie alkeny, a zwłaszcza etylen i propen oraz nieliczne alkanany, głównie izobutan i izopentan. W wypadku alkanów C_2 – C_3 obserwuje się wyraźny wzrost stężeń nad oceanami półkuli północnej w stosunku do oceanów półkuli południowej, co nasuwa przypuszczenie, że są one przynoszone z masami powietrza lądowego z zanieczyszczonych terenów bardziej uprzemysłowionej półkuli północnej [2, 7, 15, 16].

Najważniejszym antropogenicznym źródłem lekkich węglowodorów niemetaanowych jest niecałkowite spalanie różnego rodzaju paliw, szczególnie ciekłych. Na największą skalę procesy takie zachodzą w silnikach spalinowych, dlatego też motoryzacja odgrywa główną rolę jako źródło NMHC w miastach.

Znaczne ilości węglowodorów przedostają się do atmosfery w wyniku parowania paliw podczas procesów związanych z ich wydobyciem, przeróbką, transportem, dystrybucją, przelewaniem, magazynowaniem. Oblicza się, że w samym samochodzie tylko 65% emitowanych węglowodorów zawartych jest w spalinach, reszta to wynik parowania paliwa, smarów i oleju ze skrzyni korbowej, zbiornika paliwa i gaźnika [8]. W spalinach samochodowych zawartość węglowodorów wynosi przeciętnie 300–1000 ppm i zależy od wielu czynników [17]. Oprócz motoryzacji również transport lotniczy i morski od-

powiedzialny jest za dostarczanie do atmosfery pewnych ilości węglowodorów. NMHC są też emitowane w wyniku zachodzenia stacjonarnych procesów spalania paliw w elektrowniach, ciepłowniach, paleniskach domowych.

Innym znaczącym źródłem NMHC jest produkcja i użycie rozpuszczalników, farb i lakierów. Do najbardziej uciążliwych pod względem wielkości emisji NMHC gałęzi przemysłu zalicza się przemysł chemiczny i petrochemiczny oraz wycieki gazu z nieszczelnych instalacji przemysłowych [7, 18].

Tab. 1 prezentuje szacunkowe dane dotyczące emisji węglowodorów z uwzględnieniem metanu ze źródeł antropogenicznych w Wielkiej Brytanii (dane z 1987 r.), uszeregowane według źródeł [18]. Dane te potwierdzają, że

Tabela 1. Roczna emisja węglowodorów w Wielkiej Brytanii w 1987 r. w tys. t/rok [18]

Źródło	Emisja węglowodorów		
	całkowita	metan	NMHC
Spaliny samochodowe z silników z zapłonem iskrowym	401	23	378
Spaliny samochodowe z silników Diesla	137	5	132
Straty parowania paliw z samochodów z silnikami spalinowymi	315	0	315
Stacjonarne procesy spalania	83	62	21
Produkcja, sprzedaż, dystrybucja produktów naftowych	116	0	116
Inne przemysły	230	0	230
Użycie rozpuszczalników	820	0	820
Wycieki gazu ziemnego	408	377	31
Rolnictwo	1006	1006	0
Wysypiska śmieci, szamba	2500	2500	0
Górnictwo węgla	1152	1152	0
Razem:	7168	5125	2043

najważniejszym źródłem węglowodorów niemetanowych w powietrzu jest motoryzacja i wykorzystanie rozpuszczalników. Emitują one porównywalne ilości NMHC, w sumie dając około 25% całkowitej ilości węglowodorów. Metan stanowi aż 70% całkowitej emisji węglowodorów, z czego połowa przypada na produkty fermentacji bakteryjnej ze składowisk odpadów stałych i ciekłych. Na uwagę zasługują też wysokie emisje metanu w rolnictwie.

Dla obszaru Polski dostępne są jedynie szacunkowe dane o rocznych wielkościach emisji metanu oraz sumy niemetanowych lotnych związków organicznych (NMVOC), do której to grupy należą również węglowodory niemetanowe. W tab. 2 zamieszczono dane z lat 1990 i 1992. Podobnie jak w Wielkiej Brytanii, najważniejszym źródłem NMVOC w powietrzu atmosferycznym jest transport oraz wykorzystanie farb, lakierów, rozpuszczalników; emisje metanu zaś znacznie przewyższają emisje pozostałych lotnych związków organicznych [19].

Tabela 2. Roczna emisja metanu i niemetaanowych lotnych związków organicznych (NMVOC) w tys. t/rok w Polsce w 1990 i 1992 r. — dane szacunkowe (opracowano na podstawie [19])

Źródło	Emisje zanieczyszczeń					
	1990 r.			1992 r.		
	ogółem	metan	NMVOC	ogółem	metan	NMVOC
Transport	326	5	321	342	8	334
Stacjonarne procesy spalania	224	112	112	63	20	43
Wykorzystanie farb, lakierów, rozpuszczalników	230	0	230	165	0	165
Lotna emisja paliw				832	793	39
Wydobycie i dystrybucja paliw	2965	2914	51			
Procesy przemysłowe	97	9	88	67	8	59
Odpady	983	814	169	941	941	0
Rolnictwo	1895	1861	34	704	704	0
Przyroda	682	392	290			
Razem:	7402	6107	1290	3114	2474	640

1.2. SKŁAD WĘGLOWODORÓW EMITOWANYCH Z RÓŻNYCH ŹRÓDEŁ

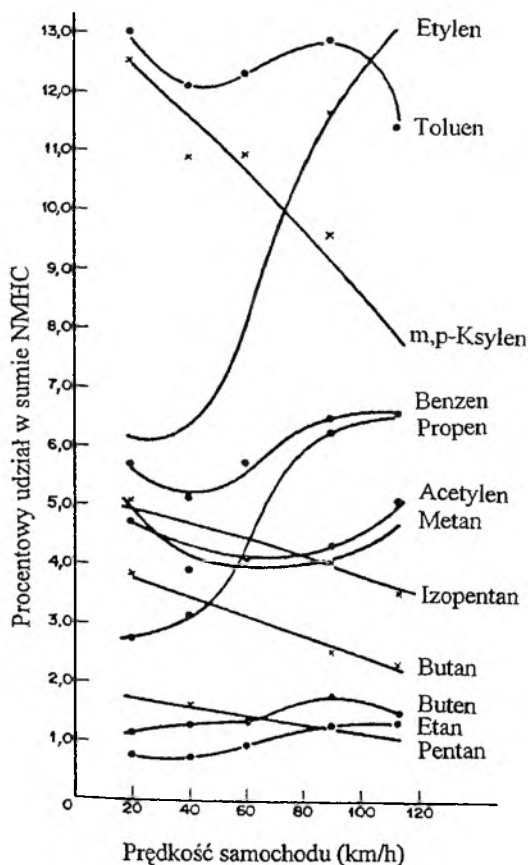
Węglowodory emitowane z różnych źródeł antropogenicznych mają swój charakterystyczny skład (*finger-print*). Przy pomiarach emisji można na jego podstawie wnioskować o tym, jaki typ emisji przeważa na danym terenie. Na obszarach miejskich zwykle wydziela się cztery podstawowe antropogeniczne źródła NMHC:

- spaliny samochodowe,
- pary benzyny,
- stosowanie farb, lakierów, rozpuszczalników,
- procesy przemysłowe.

Spaliny samochodowe. Skład spalin zależy od wielu różnych czynników — rodzaju i stanu technicznego samochodu, jakości paliwa, typu silnika, trybu pracy silnika (jazda ciągła, hamowanie, zapalanie). Na skład spalin wpływa również szybkość pojazdu (rys. 1).

Istnieją dwa sposoby ustalania reprezentatywnego składu spalin samochodowych — oznaczenie NMHC w próbkach powietrza pobieranych w tunelach o dużym natężeniu ruchu samochodowego [21, 22] lub w próbkach spalin pobieranych bezpośrednio z rur wydechowych pojazdów poruszających się z określoną prędkością [23, 24].

Próbki powietrza z tuneli pozwalają na określenie przeciętnego składu gazów spalinowych emitowanych przez ogół pojazdów poruszających się na



Rys. 1. Zmiany składu procentowego spalin samochodowych w zależności od szybkości pojazdu [20]

drogach; istnieje tu jednak ryzyko pewnego zafałszowania rzeczywistego składu spalin przez, czasem nawet dość znaczny, udział węglowodorów pochodzących z parującego paliwa.

Stężenia poszczególnych węglowodorów oznaczane w spalinach znacznie różnią się od siebie, część z nich występuje w ilościach znikomych. Procentową zawartość kilkunastu najczęściej spotykanych w spalinach NMHC podano w tab. 3. Ogólnie liczba węglowodorów identyfikowanych w spalinach jest jednak dużo większa – w gazach spalinowych silnika z zapłonem iskrowym zaopatrzonego w katalizator wykryto ponad 140 węglowodorów C_2-C_{14} [24].

Ponieważ dane pochodzące z różnych prac podają skład procentowy obliczony na podstawie niejednakowej liczby zidentyfikowanych związków, niemożliwe jest bezpośrednie porównanie wartości liczbowych zebranych w tab. 3. Cytowane badania prowadzono ponadto dla różnych grup pojazdów, pracują-

Tabela 3. Charakterystyczny skład węglowodorów zawartych w spalinach i powietrzu w tunelach (w % wagowych)

Węglowódor	Procentowa zawartość NMHC			
	próbki pobierane w tunelach		próbki pobierane z rur wydechowych	
	[21]	[22]	[23]	[18]
Etan	1,2	1,3	1,4	1
Propan	0,6	0,2	0,1	1
Izobutan	—	0,3	1,0	2
Butan	2,9	2,1	2,1	3
Izopentan	7,6	7,3	4,8	5
Pentan	2,7	4,6	3,0	2
Izoheksan	3,1	4,1	2,3	—
3-Metylopentan	1,9	2,8	1,6	—
Heksan	1,8	3,3	1,9	—
Etylen	6,6	7,0	11,2	8
Propen	3,0	1,5	5,0	6
Acetylen	2,8	—	8,7	4
Benzen	5,4	2,6	5,0	6
Toluen	8,8	6,2	10,2	12
Etylobenzen	1,5	1,3	1,9	4
<i>m</i> + <i>p</i> -Ksylen	6,0	3,9	6,5	11
<i>o</i> -Ksylen	2,5	1,5	2,5	4
Suma	58,4	50,0	70,2	67

cych na różnych paliwach. Można jednak zauważyć, że w próbkach pobranych w tunelach, w badanej grupie NMHC przeważają etylen, izopentan, toluen i ksyleny. Potwierdzają to wyniki oznaczeń gazów spalinowych pobranych bezpośrednio z rur wydechowych.

Pomiary stężeń NMHC przy ruchliwej szosie wykazały, że największe różnice występowały dla węglowodorów nasyconych [25]. Można więc na tej podstawie wnioskować, że spośród NMHC właśnie emisje alkanów najbardziej zależą od zmiany warunków spalania i ewentualnego zastosowania katalizatorów.

Pary benzyny. Ich skład zależy od rodzaju paliwa. W tab. 4 podano m.in. uśredniony skład par różnych typów benzyny bezołowiowej. Próbki powietrza, w których występuje taki skład procentowy węglowodorów, pobiera się zwykle w pobliżu stacji benzynowych, garaży, parkingów. W parach benzyny najwyższe stężenia osiągają izopentan, butan, izobutan i pentan [25].

Tabela 4. Charakterystyczny skład węglowodorów z różnych źródeł emisji [26] (w % wagowych)

Węglowódor	Procentowa zawartość NMHC			
	pary benzyny	farby, lakiery, rozpuszczalniki	zakłady przemysłowe	
			rafineria	produkcja polietylenu
Etan	0,0	0,0	3,0	3,0
Propan	1,8	0,0	20,2	4,3
Izobutan	15,2	0,0	6,7	2,6
Butan	19,1	0,0	16,1	5,5
Izopentan	35,8	0,0	14,4	4,0
Pentan	13,1	0,0	6,9	2,8
Izoheksan	6,3	0,0	3,7	1,5
3-Metylopentan	3,1	0,0	2,1	1,1
Heksan	3,2	0,0	5,0	4,3
Etylen	0,0	0,0	2,9	50,0
Propen	0,0	0,0	2,8	3,9
Acetylen	0,0	0,0	1,6	1,8
Benzen	0,9	0,0	4,3	3,4
Toluen	1,0	25,7	7,1	7,7
Etylobenzen	0,1	32,5	1,0	1,6
<i>m + p</i> -Ksylen	0,3	30,3	1,3	1,4
<i>o</i> -Ksylen	0,1	11,5	0,9	1,1

Stosowanie farb, lakierów, rozpuszczalników. Emisje tego typu zawierają głównie węglowodory aromatyczne – alkilowe pochodne benzenu – etylobenzen, ksyleny i toluen [26] (tab. 4). Analogiczne dane można znaleźć i w innych materiałach źródłowych [18, 23].

Procesy przemysłowe. Skład węglowodorów emitowanych przez rafinerie i zakłady przemysłowe jest bardzo zróżnicowany i zależy od profilu produkcji, stosowanych technologii [23, 25, 26]. Podane w tab. 4 przykłady dotyczą emisji zakładów wytwarzających polietylen oraz rafinerii. Powietrze wokół rafinerii zanieczyszczone jest przede wszystkim lekkimi alkanami C_2 – C_5 i tolueniem, przy produkcji polietylenu natomiast głównym składnikiem emitowanych gazów jest etylen [26].

1.3. TRANSPORT I ZANIK WĘGLOWODORÓW W ATMOSFERZE

Węglowodory należą do grupy ponadgranicznych zanieczyszczeń (*trans-boundary pollution*) i mogą być wraz z masami powietrza przenoszone na znaczne odległości. Szczególnie dotyczy to związków o długim czasie życia, które

mogą brać udział w tworzeniu wtórnych zanieczyszczeń atmosfery nawet na obszarach znacznie odległych od miejsc ich powstawania. Na terenach nie zanieczyszczonych tworzenie się ozonu jest kontrolowane przez stężenia NO_x , ale wciąż jeszcze nie do końca wyjaśniona jest rola poszczególnych węglowodorów w tym procesie. Brakujących danych powinny dostarczyć badania prowadzone w ramach programu oznaczania troposferycznego ozonu (TOR), wchodzącego w skład dużego, ogólnoeuropejskiego projektu EUROTRAC. Projekt ten zajmuje się określeniem wpływu działalności ludzkiej na zmiany zachodzące w troposferze nad całą Europą.

Celem jego jest zbadanie troposferycznego cyklu ozonowego nad naszym kontynentem przez śledzenie przemian fotochemicznych w atmosferze oraz procesów transportu. Jednym z głównych zadań jest określenie roli NMHC w formowaniu utleniaczy w powietrzu. W tym celu, oprócz oznaczeń stężeń ozonu i utleniaczy, prowadzone są oznaczenia lekkich węglowodorów niemetanowych systemem monitoringowym w wybranych punktach pomiarowych. Są one usytuowane w miejscach oddalonych od dużych antropogenicznych źródeł NMHC, aby umożliwić oznaczenie tła węglowodorowego (*background NMHC*) w Europie. Pomiary te pozwalają na zaobserwowanie rocznych cykli zmian w stężeniach NMHC i określenie pochodzenia zanieczyszczeń na podstawie trajektorii mas powietrza obliczonych przy znajomości warunków meteorologicznych panujących na danym terenie [27–29].

Informacje o transporcie i dystrybucji węglowodorów w powietrzu można czerpać wyłącznie z pomiarów prowadzonych na terenach stosunkowo czystych (*remote areas*). Pomiary stężeń NMHC w miastach, na terenach zanieczyszczonych dostarczają natomiast informacji o sytuacji lokalnej.

Mimo że stężenia NMHC zależą od wielu czynników, zauważa się pewne prawidłowości w dystrybucji szczególnie tych węglowodorów, których czas życia przekracza kilka dni. Najwyższą zawartość węglowodorów w powietrzu obserwuje się na półkuli północnej, w miarę zbliżania się do równika ich zawartość maleje. Ta prawidłowość najlepiej jest widoczna dla NMHC o krótszym czasie życia. Na półkuli południowej stężenia węglowodorów są wyraźnie niższe [2, 16].

Zawartość węglowodorów w powietrzu zależna jest w niewielkim stopniu od wysokości nad powierzchnią ziemi. Zaobserwowano, że przy inwersji temperatur na wysokości 1,5 km stężenia NMHC były stabilne aż do tej granicy, a następnie wyraźnie malały. Przy braku inwersji gradient stężeń był prawie niezauważalny. Jedynie dla etylenu można było stwierdzić obniżanie się jego stężenia wraz z odległością od powierzchni ziemi [16]. Inne obserwacje dotyczyły różnic w zachowaniu się NMHC w zależności od reaktywności. Bardziej reaktywne węglowodory wykazywały większą zależność stężeń od wysokości, podczas gdy stężenia etanu i propanu były niezmiennne [2].

Węglowodory usuwane są z powietrza przede wszystkim w wyniku reakcji fotochemicznych. Szybkość, z jaką poszczególne węglowodory ulegają utlenianiu w atmosferze, zależy od ich reaktywności oraz od czynników zewnętrznych, głównie stężenia innych reagentów. Przybliżone czasy życia wybranych węglowodorów obliczone względem szybkości ich reakcji z $\cdot\text{OH}$ podano w tab. 5. Węglowodory, które ulegają reakcjom fotochemicznym, nie znikają jednak z atmosfery zupełnie, ale obecne są w niej nadal jako związki tlenoorganiczne. Całkowicie mogą opuścić atmosferę wyłącznie w wyniku mokrego lub suchego osadzania, czyli przez wymywanie przez opady atmosferyczne lub adsorpcję na drobinach pyłu [18].

W środowisku węglowodory ulegają rozkładowi przez bakterie, które wykorzystują je jako źródło węgla i energii. Cięższe węglowodory są degradowane poprzez bakterie *Micrococcus*, *Pseudomonas*, *Mycobacterium* i *Nocardia*, metan zaś przez bakterie *Methanomonas*. Obecność tych bakterii ma ogromne znaczenie w procesach samooczyszczania się środowiska, gdyż są one głównym czynnikiem eliminującym z wody i gleby zanieczyszczenia ropopochodne. Procesy utleniania węglowodorów przez bakterie prowadzą zwykle do przekształcenia grupy metylowej $-\text{CH}_3$ do karboksylowej $-\text{COOH}$ i powstania kwasów. Ketony, produkty utleniania grup $-\text{CH}_2-$, tworzą się znacznie rzadziej. Najszybciej ulegają reakcji węglowodory o łańcuchu nie rozgałęzionym. Pierścienie aromatyczne są w trakcie bioutleniania rozrywane tworząc kwasy dikarboksylowe. Oprócz bakterii, węglowodory atakowane są również przez grzyby *Cunninghamella elegans*, które metabolizują zarówno związki aromatyczne, w tym policykliczne, zawierające w cząsteczce 2–3 pierścienie, jak i węglowodory alifatyczne o długości łańcuchów nawet powyżej 30 atomów węgla [8].

Tabela 5. Czasy życia węglowodorów τ w powietrzu atmosferycznym, odniesione do reakcji z $\cdot\text{OH}$; $\tau = k_{\text{TOH}}^{-1} \cdot [\cdot\text{OH}]^{-1}$. Obliczenia własne na podstawie [7, 30], przy założeniach: dzień (czas działania światła słonecznego) – 12 godzin; $[\cdot\text{OH}] = 1,5 \cdot 10^6$ cząst./ cm^3 ; $T = 298$ K

Węglowódor	Czas życia
Etan	57,6 dnia
Propan	13,4 dnia
Izobutan	6,5 dnia
Butan	6,0 dni
Izopentan	4,0 dni
Pentan	4,0 dni
Heksan	2,7 dnia
Heptan	2,2 dnia
Oktan	1,8 dnia
Nonan	1,5 dnia
Dekan	1,3 dnia
Etylen	1,8 dnia
Propen	7,0 godz.
1-Buten	5,9 godz.
cis-2-Buten	3,3 godz.
trans-2-Buten	2,9 godz.
Acetylen	17,0 dni
Propyn	2,6 dnia
1-Butyn	1,9 dnia
2-Butyn	6,9 godz.
Benzen	12,5 dnia
Toluen	2,6 dnia
o-Ksylen	13,5 godz.
m-Ksylen	7,8 godz.
p-Ksylen	13,0 godz.
Izopropylobenzen	2,4 dnia
Izopren	1,8 godz.
α -Pinen	3,4 godz.
β -Pinen	2,3 godz.
Limonen	1,1 godz.

2. STĘŻENIA NMHC W POWIETRZU ATMOSFERYCZNYM MIAST I NA TERENACH NIE ZANIECZYSZCZONYCH

Mimo znacznego postępu poczynionego w ostatnich latach w dziedzinie oznaczania węglowodorów niemetanowych w powietrzu atmosferycznym, oznaczenia te wciąż jeszcze należą do bardzo trudnych [31]. Szczególny problem stanowi porównywalność wyników oznaczeń przeprowadzanych w różnych laboratoriach. Często, nawet mimo stosowania takiej samej metody zarówno pobierania próbek, jak i ich wzbogacania oraz analizy, rezultaty otrzymane przez poszczególne laboratoria różnią się od siebie. Do znacznych różnicowości prowadzi też stosowanie różnych metod kalibracji aparatury [32].

W praktyce jednak najczęściej spotyka się wyniki oznaczeń przeprowadzanych według zupełnie różnych procedur analitycznych, w tym różnych technik pobierania próbek; inny jest też czas pobierania — w efekcie otrzymuje się średnie stężenia NMHC kilkusekundowe, kilkuminutowe, półgodzinne, kilkugodzinne. Biorąc pod uwagę zmienność stężeń węglowodorów w powietrzu i ich zależność od wielu czynników, niezmiernie trudno jest dokonać porównania wyników tak przeprowadzanych pomiarów.

W wielu miastach na świecie prowadzone były oznaczenia NMHC w powietrzu atmosferycznym. Miały one charakter długotrwałego monitoringu [5, 33, 35, 36] albo prowadzone były przez kilka miesięcy [34, 40, 42, 44] lub krócej [6, 37–39]. W niektórych pracach podana jest szczegółowa charakterystyka stosowanej techniki pomiarowej, w innych wyłącznie lakoniczny opis, w którym brakuje podstawowych informacji. Wszystkie te czynniki powodują, że bezpośrednie porównywanie wyników oznaczeń prowadzić może do błędnych wniosków na temat stopnia zanieczyszczenia powietrza miejskiego. Wiele zależy również od doboru punktów pobierania próbek. Tylko długoterminowe monitoringowe badania prowadzone w kilku starannie wybranych punktach miasta mogą dać rzeczywisty obraz zawartości NMHC w powietrzu atmosferycznym na danym terenie.

W tab. 6 przedstawiono wartości stężeń niemetanowych węglowodorów w powietrzu atmosferycznym wybranych miast. W oryginalnych opracowaniach stężenia podawane są w różnych jednostkach (ppb, ppbC, ppt, $\mu\text{g}/\text{m}^3$), w tab. 2 zaś zostały one przeliczone i ujednoczone. Oprócz prezentowanych tu wyników oznaczeń, dane na temat stężeń NMHC w powietrzu miejskim można znaleźć i w innych pracach [20, 33–36, 38, 39, 41–43].

W miastach polskich oznaczenia NMHC w powietrzu atmosferycznym były wykonywane jedynie sporadycznie. Opublikowane zostały wyniki badań zawartości lotnych węglowodorów w powietrzu atmosferycznym Warszawy i jej okolic, wykonane w 1987 r. [37]. W Krakowie wybrane węglowodory alifatyczne (propan, izobutan, butan, izopentan, pentan, heksan, heptan) oznaczane były w okresie styczeń–maj 1978 w rejonie budynków Akademii Górniczo-Hutniczej przy al. A. Mickiewicza [47]. W latach 1975–1981 oznaczano

Tabela 6. Stężenia lekkich węglowodorów niemetanowych w powietrzu miejskim (w $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Węglowódor	Miasto						
	1	2	3	4	5	6	7
Etan	16,7	—	14,3	29,0	9,2	—	2,3
Propan	9,7	—	14,1	39,0	10,6	—	1,4
Izobutan	6,3	—	8,8	14,8	11,1	10	6,5
Butan	10,5	77,7	23,9	40,5	17,8	21	11,2
Izopentan	23,1	64,1	26,7	71,9	26,5	69	13,2
Pentan	14,8	87,0	13,0	36,3	14,7	38	4,6
Izoheksan	13,1	57,0	8,7	24,8	9,2	—	—
3-Metylopentan	8,9	36,6	6,3	15,7	5,6	28	—
Heksan	14,7	75,7	6,4	15,6	7,4	32	4,9
2-Metyloheksan	—	22,9	3,4	8,7	4,9	—	—
2,2-Dimetylobutan	—	6,7	—	7,2	1,8	7	—
2,3-Dimetylobutan	—	5,3	2,2	—	3,2	38	—
Cyklopentan	—	14,3	1,2	—	2,3	—	—
Metylocyklopentan	—	20,0	3,7	14,6	4,1	—	—
Heptan	6,6	45,8	2,7	6,9	2,9	—	1,1
Oktan	2,8	24,2	1,5	—	1,9	—	0,4
Nonan	2,7	13,6	1,3	10,1	2,1	—	0,3
Dekan	4,2	11,0	1,9	6,4	2,9	—	—
Etylen	28,6	—	12,3	46,2	14,3	—	5,6
Propen	4,8	—	4,4	13,2	12,7	—	1,6
1-Buten	—	—	3,4	7,0	2,3	17	—
trans-2-Buten	—	5,3	1,4	2,7	2,5	6	0,6
cis-2-Buten	1,5	1,8	—	2,3	2,3	5	—
1-Penten	—	5,4	—	2,9	1,1	3	0,8
trans-2-Penten	—	—	1,7	4,5	1,7	8	0,8
cis-2-Penten	—	—	2,1	2,5	2,0	1	0,8
Acetylen	—	—	6,9	15,7	10,7	—	6,2
Benzen	13,7	95,1	6,7	26,8	9,3	22	6,5
Toluen	25,2	101,5	18,2	60,6	33,5	38	17,2
Etylobenzen	5,4	—	3,2	10,5	5,6	14	2,8
o-Ksylen	5,3	28,2	3,9	15,2	6,5	12	3,7
m + p-Ksylen	15,5	76,3	9,8	42,9	16,9	35	8,8

1 — Budapeszt, średnia z miesięcy letnich z lat 1987, 1988, 1989; próbki pobierane do pojemników szklanych [44].

2 — Leningrad, średnia z lat 1977–1979; próbki pobierane adsorpcyjnie przez L20–50 min [45].

3 — średnia z 39 miast USA z lat 1984–1986; próbki pobierane do kanistrów stalowych [5].

4 — Los Angeles, wartości średnie dla 21–24.08.1991; próbki pobierane do kanistrów stalowych przez 2 godziny, rano i wieczorem [6].

5 — Sydney, średnia z okresu wrzesień 1979 — czerwiec 1980; próbki pobierane rano do szklanych pipet [40].

6 — Warszawa, 30 października 1987; próbka pobrana adsorpcyjnie w ciągu 30 min [37].

7 — Lillestrøm i Kjeller, Norwegia; średnia z 10 próbek pobranych do stalowych kanistrów w okresie marzec–sierpień 1994 [46].

również sumę węglowodorów w wybranych punktach miasta Krakowa – na ruchliwych skrzyżowaniach i ulicach przelotowych, w parkach, na terenie przedszkoli (w sumie 8 punktów) oraz przy drogach wiejskich, przy czym w pracy brak jest informacji o stosowanej metodzie pomiarowej [48].

W latach 1991–1992 w miesiącach marzec–maj oznaczano, stosując kriogeniczne wzbogacanie próbek, stężenia niemetanowych węglowodorów w powietrzu atmosferycznym Krakowa w 4 punktach w pobliżu tras o dużym natężeniu ruchu samochodowego [46].

Na obszarach poza miastami pomiary stężeń NMHC w powietrzu atmosferycznym prowadzi się głównie w celu wyznaczenia tzw. tła (*background*) zanieczyszczeń. Są to zwykle pomiary monitoringowe [28, 42, 50, 51], często zautomatyzowane, prowadzone w punktach odległych od większych ośrodków miejskich i przemysłowych. W tab. 7 podano przykładowe wartości stężeń

Tabela 7. Stężenia lekkich węglowodorów niemetanowych w powietrzu pozamiejskim (w $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Węglowódor	Obszary pozamiejskie					
	1	2	3	4	5	6
Etan	6,5	2,7	3,7	2,5	3,8	2,9
Propan	5,0	2,7	2,9	1,1	2,4	0,8
Izobutan	4,0	0,7	1,0	0,5	0,6	0,3
Butan	13,0	1,6	2,1	1,2	1,6	0,6
Izopentan	9,1	0,8	1,4	0,9	0,5	0,3
Pentan	4,7	0,7	0,7	0,5	0,6	0,3
Heksan	2,8	—	—	0,3	0,2	—
Etylen	7,6	1,1	0,7	0,6	0,7	0,3
Propen	2,4	0,5	0,2	0,3	0,4	0,2
1-Buten	—	—	0,1	—	—	—
<i>trans</i> -2-Buten	—	—	< 0,1	—	—	—
<i>cis</i> -2-Buten	—	—	< 0,1	—	—	—
1-Penten	—	—	< 0,1	—	—	—
<i>trans</i> -2-Penten	—	—	< 0,1	—	—	—
<i>cis</i> -2-Penten	—	—	< 0,1	—	—	—
Acetylen	6,1	0,6	1,2	0,6	1,5	0,3
Benzen	3,5	—	—	0,4	1,1	0,6
Toluen	1,3	—	—	0,6	0,3	0,8
<i>o</i> -Ksylen	0,5	—	—	0,1	—	0,1
<i>m</i> + <i>p</i> -Ksylen	2,3	—	—	0,2	—	—

1 – Düren, Niemcy, średnia dla marca 1984; próbki pobierane do stalowych kanistrów [16].

2 – Birkenes, Norwegia, średnia dla okresu maj 1987 – maj 1988; próbki pobierane do stalowych kanistrów [50].

3 – Rörvik, Szwecja, tło, zima–wiosna 1989; dane monitoringowe, średnia dla przedziałów dwudziestominutowych [51].

4 – Deuselbach, Niemcy, tło, średnia dla okresu lato–jesień 1983; próbki pobierane do kanistrów stalowych [16].

5 – Barrow, Alaska, USA, tło, średnia dla marca 1989; próbki pobierane do kanistrów metalowych przez 3 godziny [52].

6 – Sahara, Egipt, pustynia, średnia dla 7–8 sierpnia 1982; próbki pobierane do kanistrów stalowych [16].

NMHC oznaczone w powietrzu na obszarach pozamiejskich, przeliczone na $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Dane o stężeniach NMHC na obszarach nie zanieczyszczonych można znaleźć i w innych pracach [7, 27, 28, 37, 43, 49, 53, 54].

3. CZYNNIKI WPŁYWAJĄCE NA STĘŻENIA NMHC W POWIETRZU ATMOSFERYCZNYM

Zróźnicowanie poziomów stężeń lekkich węglowodorów niemietanowych w powietrzu jest bardzo znaczne. Wpływa na nie rodzaj i intensywność emisji źródła zanieczyszczeń, odległość od niego, warunki atmosferyczne panujące na danym terenie, warunki klimatyczne, reaktywność poszczególnych związków. W bezpośrednim sąsiedztwie źródła emisji działającego z takim samym nasileniem przez cały czas, a także na obszarach bardzo oddalonych od źródeł zanieczyszczeń, poziom stężeń NMHC w powietrzu będzie ulegał znacznie mniejszym wahaniom niż na terenie, nad który docierają węglowodory z różnych źródeł [7].

Największe stężenia NMHC oznacza się w miastach. Mimo obserwowanych dużych różnic w zawartości poszczególnych związków w powietrzu w różnych miastach, we wszystkich zauważa się podobny skład węglowodorów. W największej ilości występują lekkie alkanany, głównie butan i pentany oraz etylen i alkilowe pochodne benzenu — toluen i ksyleny. Alkanany stanowią ponad 50% wagowych wszystkich wykrywanych węglowodorów (Sydney 53%, Los Angeles 50%, Leningrad 56%). Węglowodory aromatyczne stanowią około jednej trzeciej sumy węglowodorów w mieście (Sydney 28%, Los Angeles 33%, Leningrad 34%) natomiast najmniejszy udział wnoszą węglowodory nienasycone (Sydney 19%, Los Angeles 18%, Leningrad 10%) [6, 40, 45, 56].

W obrębie jednego miasta można zauważyć duże różnice w stężeniach NMHC w zależności od usytuowania punktu pobierania próbek powietrza [34, 36, 39]. Tab. 8 przedstawia stężenia NMHC w wybranych punktach Hamburga i Wiednia. Najniższe stężenia węglowodorów oznaczono na podmiejskich terenach rekreacyjnych, przedmieściach, najwyższe natomiast w sąsiedztwie arterii komunikacyjnych. W Hamburgu stężenia oznaczane w punktach 3 i 4, znajdujących się przy ruchliwych ulicach, są prawie identyczne, chociaż punkt 3 znajdował się w pobliżu fabryki chemicznej. Fakt ten wskazuje, że zanieczyszczenia komunikacyjne są w obu punktach dominujące nad innymi. Znaczna różnica występuje tylko dla stężeń izoheksanu i heksanu, które prawdopodobnie są głównymi składnikami emisji zakładów. Ich stężenia są 2–3-krotnie wyższe w pobliżu fabryki chemicznej niż w innych punktach w mieście [36].

W Wiedniu wykonano dodatkowo pomiary stężeń NMHC na różnych wysokościach nad poziomem ulicy — punkt 6 był usytuowany na wysokości 1,5 m nad ziemią, punkt 5 zaś na wysokości 52 m; oba znajdowały się w niewielkiej odległości od siebie, przy tej samej ruchliwej ulicy. Przeciętnie stężenia sumy węglowodorów $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ w wyżej położonym punkcie stanowiły tylko

Tabela 8. Stężenia niemetanowych węglowodorów w powietrzu miejskim Hamburga [36] i Wiednia [34] (w $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

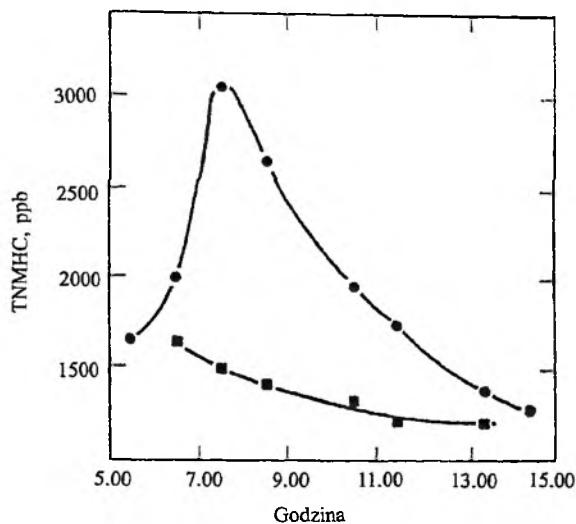
Węglowodór	Hamburg miejsce poboru próbki				Węglowodór	Wiedeń miejsce poboru próbki			
	1	2	3	4		5	6	7	8
Propan	3,6	5,8	4,6	3,6	Izoheksan	7,2	15,2	4,4	2,3
Izobutan	8,2	12,7	11,9	11,8	3-Metylopentan	4,7	9,4	2,6	1,5
Butan	12,6	29,1	23,3	20,9	Heksan	5,3	11,7	2,9	1,5
Izopentan	11,9	15,7	34,4	34,9	Heptan	4,6	6,3	3,3	1,1
Pentan	9,3	11,5	29,9	26,6	Oktan	1,7	2,8	1,6	0,3
Izoheksan	7,5	16,9	59,7	22,6	Nonan	0,8	1,2	0,8	0,2
Heksan	12,1	11,2	30,6	15,2	Dekan	1,6	3,9	1,6	0,3
Etylen	4,9	4,6	11,2	12,7	Benzen	9,9	26,5	7,0	3,7
Propen	3,1	3,5	9,5	12,5	Toluen	21,5	51,3	14,4	5,2
Acetylen	4,9	7,3	20,2	19,1	Etylobenzen	4,1	10,1	2,5	0,7
Benzen	7,0	7,8	17,7	19,3	<i>o</i> -Ksylen	5,2	14,1	3,7	1,1
Toluen	21,6	35,6	57,9	44,0	<i>m+p</i> -Ksylen	9,7	30,0	6,7	2,3
Etylobenzen	6,0	6,9	10,8	10,4					
<i>o</i> -Ksylen	4,5	10,5	10,4	15,2					
<i>m+p</i> -Ksylen	13,6	16,3	28,3	27,8					

1 – przedmieście (okolica wiejska); 2 – dzielnica z dużym ruchem samochodowym, blisko portu; 3 – dzielnica mieszkalna w pobliżu fabryki chemicznej i ruchliwej ulicy (35 tysięcy samochodów/dobę); 4 – dzielnica mieszkalna obok ruchliwej ulicy (72 tysiące samochodów/dobę); 5 – wysoki budynek, próbka pobierana na wysokości 52 m nad powierzchnią ziemi; 6 – ulica, próbka pobierana na wysokości 1,5 m nad poziomem ulicy; 7 – średnia z 2 punktów pomiarowych na przedmieściach; 8 – lesiste wzgórze w odległości 10 km od miasta.

około 40% stężeń oznaczanych na poziomie ulicy. Z kolei stężenia sumy $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ oznaczane na przedmieściu wynosiły około 28% stężeń oznaczanych w centrum. Mimo różnic w stężeniach skład węglowodorów w powietrzu w różnych miejscach w Wiedniu i okolicach był podobny [34].

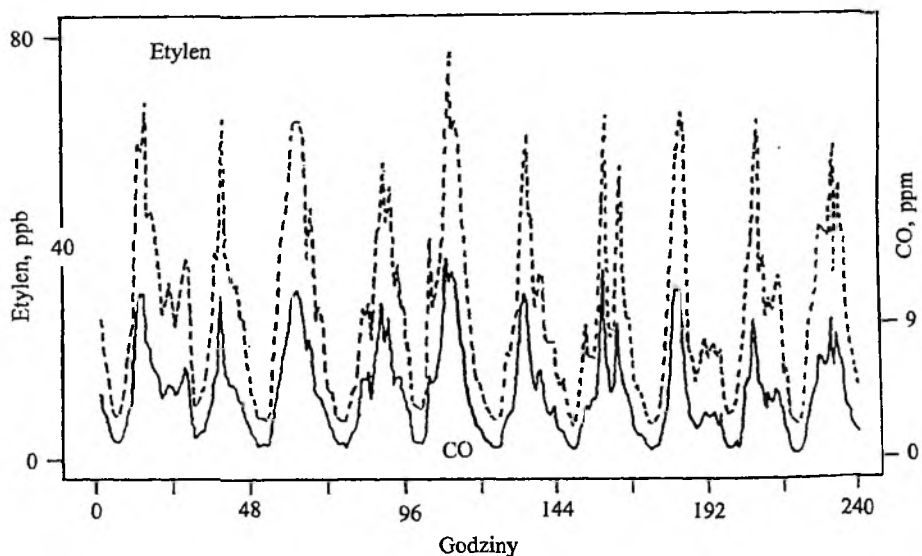
Bardzo charakterystyczne są dzienne zmiany stężeń NMHC w powietrzu miejskim [8, 38, 40, 44, 54, 55]. Maksimum stężeń zarówno dla sumy lekkich węglowodorów, jak i dla pojedynczych związków występuje rano. Początkowe wysokie stężenia związane są z porannym szczytem komunikacyjnym, następnie węglowodory ulegają reakcjom utleniania, głównie pod wpływem pochodzących również ze spalin tlenków azotu. Wtedy stężenia ich gwałtownie maleją, rośnie natomiast stężenie produktów utleniania – aldehydów i innych tlenowych związków organicznych. Taki cykl zmian stężeń obserwowany jest w ciągu roboczych dni tygodnia. Badania przeprowadzone w Los Angeles [55] wykazały, że w niedziele, gdy nie ma porannego wzmożonego ruchu samochodowego, maksimum stężeń NMHC w ciągu dnia nie występuje (rys. 2).

Prócz istniejących w powietrzu miejskim związków pomiędzy stężeniami NMHC a stężeniami tlenków azotu i utleniaczy zauważono również ścisłą



Rys. 2. Dienne zmiany stężeń węglowodorów w powietrzu miejskim w dni robocze i niedziele [55]; ● – dni robocze, ■ – niedziele

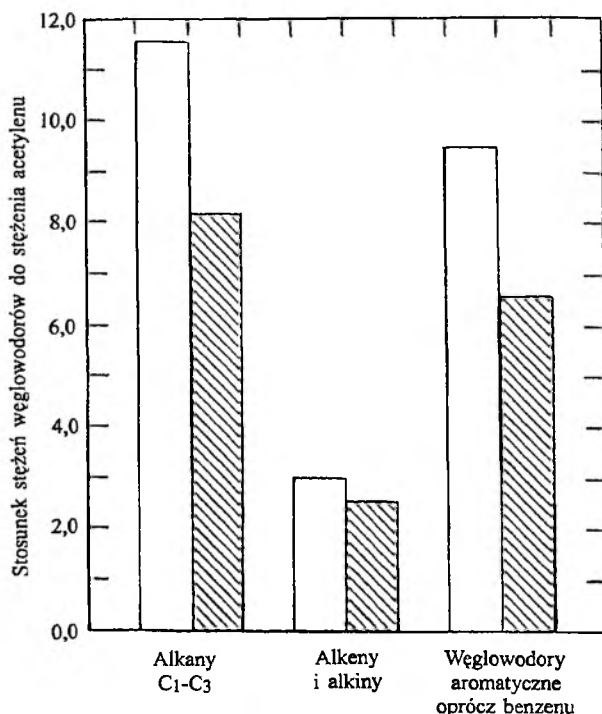
korelację między stężeniami węglowodorów i tlenku węgla CO. Zależność taka występuje w miejscach o dużym nasileniu ruchu samochodowego i jest szczególnie wyraźna dla etylenu [33]. Świadczy ona o tym, że zarówno węglowodory, jak i CO pochodzą z tego samego źródła – spalin samochodowych i że możliwe byłoby przyjmowanie oznaczanych stężeń CO w powietrzu miejskim jako indykatora poziomu stężeń NMHC (rys. 3).



Rys. 3. Zmienność stężeń etylenu i tlenku węgla oznaczanych przy ruchliwej ulicy w Sztokholmie, jesień 1986 [33]

Wyraźny wpływ na poziom stężeń NMHC w powietrzu wywierają warunki atmosferyczne. Opady będą powodowały oczyszczanie powietrza przez wymywanie z niego węglowodorów [18]. Wiatr, w zależności od kierunku, może powodować albo spadek zawartości zanieczyszczeń w powietrzu („wietrzenie” miasta), albo przeciwnie – wzrost ich stężeń, jeżeli będzie wiał z kierunku, gdzie znajduje się silne źródło emisji węglowodorów [35, 36, 55].

Rys. 4 przedstawia rozkład stężeń NMHC na Manhattanie w zależności od kierunku wiatru. Na południowy zachód od miasta znajduje się kompleks

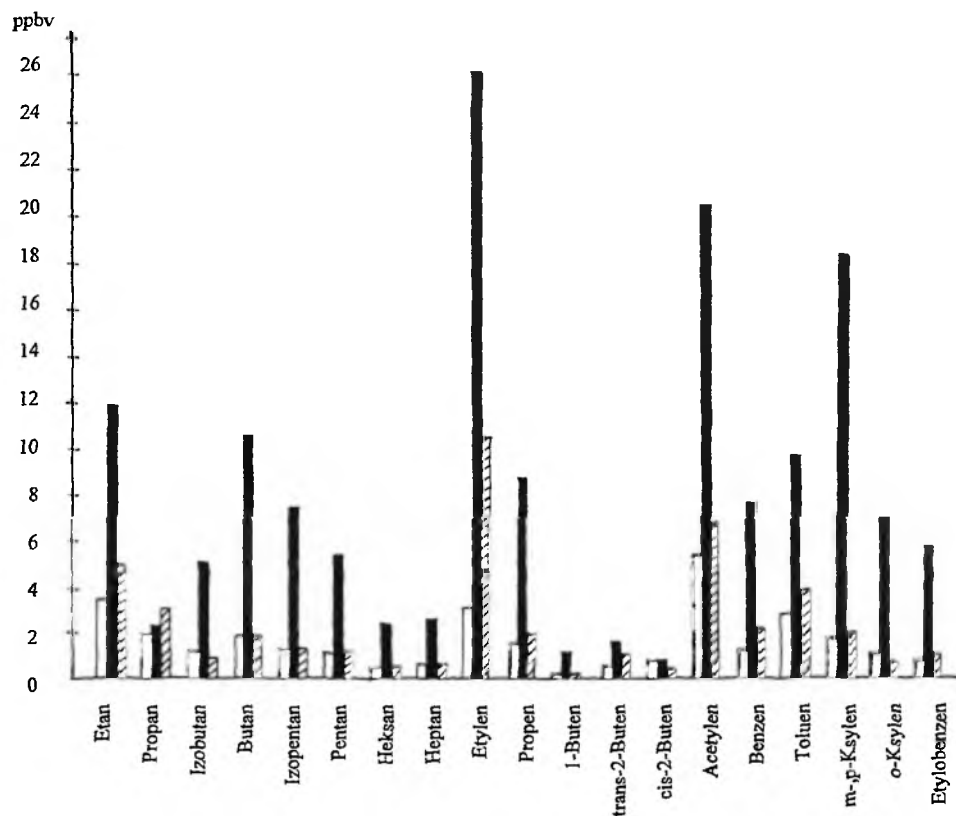


Rys. 4. Wpływ kierunku wiatru na stężenia NMHC na Manhattanie [55]; □ – wiatr zach. lub pd.-zach., ▨ – wiatr z innych kierunków

przemysłowy i wiatr wiejący z tej strony wyraźnie wpływa na skład węglowodorów w powietrzu miejskim – rośnie względne stężenie alkanów i związków aromatycznych, podczas gdy stężenia węglowodorów nienasyconych pozostają prawie nie zmienione [55].

Szczególnie niekorzystne jest występowanie na terenie miast zjawiska inwersji temperatur, gdy utrudniona jest wymiana powietrza między obszarem miejskim a mniej zanieczyszczonym otoczeniem.

Na rys. 5 przedstawiono porównanie stężeń NMHC w Lipsku w przeciętnych warunkach zimowych i w czasie sytuacji inwersyjnej w lutym 1993 r. (temperatura $-7,5^{\circ}\text{C}$ do $+1,1^{\circ}\text{C}$, prędkość wiatru $< 1,5$ m/s, wilgotność



Rys. 5. Stężenia wybranych NMHC w powietrzu atmosferycznym w Lipsku przed sytuacją inwersyjną (□ – 28.01.1993), w trakcie inwersji temperatur (■ – 2.02.1993) i po ustąpieniu inwersji (▨ – 11.02.1993) [41]

względna > 95%). Szczególnie wysokie różnice zanotowano dla ksylenów i niektórych alkanów, które wykazują dużą stabilność w powietrzu w warunkach inwersyjnych, przy niskiej temperaturze, małym nasłonecznieniu i dużej wilgotności [41].

Zauważalne są też zmiany stężeń węglowodorów w zależności od pór roku. Zimą, gdy trwa sezon grzewczy, a reakcje fotochemiczne biegną wolniej niż latem, stężenia NMHC są wyższe. Wyjątek stanowią tereny usytuowane w bezpośrednim sąsiedztwie tras przelotowych. Tu stężenia niektórych węglowodorów – alkanów C_5 , związków aromatycznych – są wyższe latem [38].

Poza miastem, na wsiach i terenach leśnych, na obszarach arktycznych, pustyniach, nad oceanami, stężenia węglowodorów są znacznie niższe niż w miastach. W porównaniu z zanieczyszczeniami w powietrzu miejskim zwraca uwagę bardzo niskie stężenie węglowodorów aromatycznych, dość reaktywnych, a pochodzących przede wszystkim ze źródeł antropogenicznych. Również różnice pomiędzy obszarami wiejskimi a terenami nie zanieczyszczonymi (*remote*

areas, background — tło) są wyraźniejsze dla węglowodorów najbardziej reaktywnych, a mniej widoczne dla lekkich alkanów — etanu, propanu [56].

Na terenach pozamiejskich jeszcze bardziej niż w miastach zaznacza się wpływ warunków atmosferycznych, a przede wszystkim kierunku wiatru, na poziom stężeń NMHC. Jest to zrozumiałe, ponieważ większość zanieczyszczeń dociera na te tereny wraz z masami powietrza znad miast i centrów przemysłowych, a tylko część pochodzi z lokalnych emisji. W tab. 9 przedstawiono

Tabela 9. Stężenia niemetanowych węglowodorów w powietrzu atmosferycznym na obszarze wiejskim w pobliżu Lancaster, Anglia, lato 1983 [53] (w $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

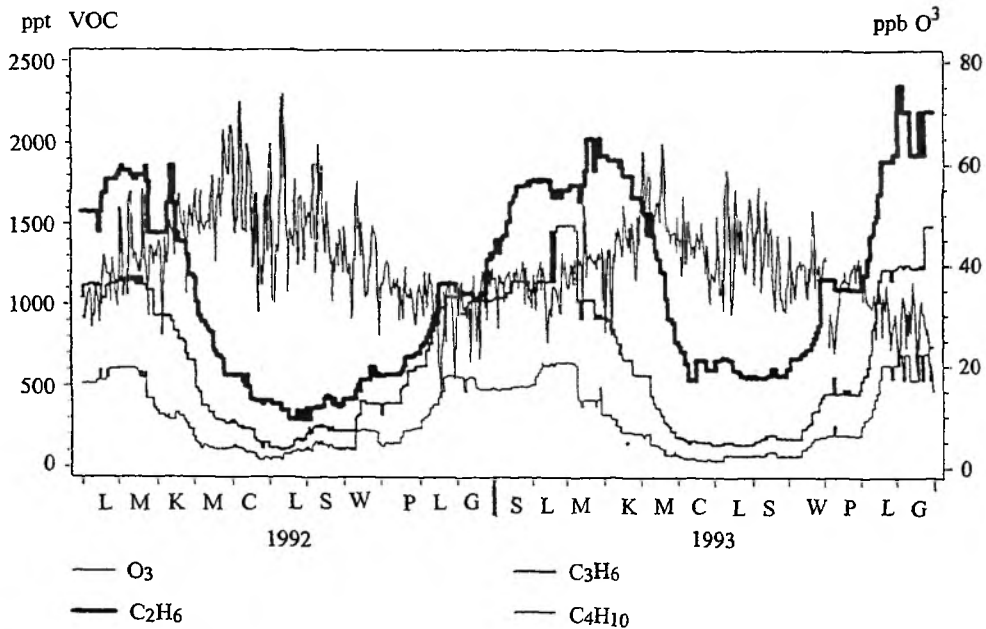
Węglowódor	Stężenie	
	1	2
Etan	9,2	21,0
Propan	6,2	12,2
Izobutan	0,5	12,4
Butan	0,7	4,3
Izopentan	< 0,3	1,2
Pentan	3,0	4,5
Heksan	3,0	11,3
Etylen	0,9	13,1
Propen	2,4	2,4
1-Buten	< 0,3	2,9
2-Metylopropen	1,1	4,9
<i>trans</i> -2-Buten	0,9	2,5
<i>cis</i> -2-Buten	< 0,3	0,7
1-Penten	1,2	1,3
<i>trans</i> -2-Penten	< 0,3	0,2
<i>cis</i> -2-Penten	< 0,3	0,6
Acetylen	0,3	5,0

1 — masy czystego powietrza;
2 — masy powietrza zanieczyszczonego.

stężenia węglowodorów oznaczone na wsi angielskiej, mierzone przy wietrze wiejącym od strony morza lub od obszarów rolniczych i przy warunkach niekorzystnych dla tworzenia O_3 oraz wtedy gdy stężenia O_3 były wyższe niż przeciętne, a wiatr przynosił masy powietrza znad obszarów zurbanizowanych [53]. W obu rodzajach próbek przeważają alkany (ponad 70%), głównie etan i propan, a w powietrzu zanieczyszczonym również izobutan. Bardzo wysokie, w porównaniu z innymi alkanami, stężenia etanu i propanu w masach czystego powietrza są prawdopodobnie spowodowane istnieniem lokalnych źródeł tych węglowodorów (gaz ziemny) [53]. Wśród alkenów w próbkach powietrza nie zanieczyszczonego przeważa propen, a w powietrzu zanieczyszczonym — etylen. Stężenia NMHC w masach powietrza zanieczyszczonego są kilkakrotnie, a nawet kilkunastokrotnie wyższe niż w masach powietrza czystego. Podobne rezultaty uzyskiwano i w innych pracach [28, 50, 57].

Roczny cykl zmian stężeń lekkich węglowodorów niemetanowych prześledzić można na podstawie wyników monitoringu powietrza prowadzonego w Utö, Finlandia ([42], rys. 6). Wiosną i latem, gdy na skutek intensywnej przemiany fotochemicznej w atmosferze występują duże stężenia rodników hydroksylowych, stężenia reagujących z nimi węglowodorów maleją, stężenia ozonu natomiast rosną. Jesienią i zimą szybkość reakcji fotochemicznych jest mniejsza, co powoduje wzrost stężeń NMHC. Najkrótszy czas życia z porównywanych alkanów ma butan, a więc wahania jego zawartości w powietrzu są najbardziej zbliżone do cyklu zmian promieniowania słonecznego [28, 42, 50].

Przy pomiarach tła węglowodorów na terenach nie zanieczyszczonych stwierdza się, że udział węglowodorów najbardziej reaktywnych, takich jak



Rys. 6. Roczny cykl zmian stężeń lekkich alkanów (etanu, propanu, butanu) oraz ozonu w Utö, Finlandia [42]

propen czy ksyleny, w ogólnej ilości NMHC jest latem najniższy, podczas gdy stężenia bardziej biernych chemicznie węglowodorów, jak etan lub acetylen, ulegają niewielkim wahaniom. Bardziej reaktywne węglowodory zostają bowiem w trakcie przenoszenia utleniane przez rodniki $\cdot\text{OH}$, których stężenie w powietrzu latem jest o wiele wyższe niż zimą [16, 28, 42, 50].

Stosunek stężeń węglowodorów mniej reaktywnych, takich jak najlżejsze alkany $\text{C}_2\text{--C}_3$ i acetylen do stężeń alkenów i cięższych alkanów $> \text{C}_4$ świadczy również o „wieku” mas powietrza. W miarę oddalania się od źródeł zanieczyszczeń, np. obszarów miejskich, stężenia węglowodorów reaktywnych szybko maleją, natomiast innych pozostają praktycznie nie zmienione [53, 57, 58].

Taką prawidłowość potwierdzają pomiary stężeń zanieczyszczeń fotochemicznych i węglowodorów niemetanowych przeprowadzone w Japonii latem 1983 r. w masach powietrza przemieszczających się na duże odległości (*long-range transport*) – tab. 10 [58]. Stężenia węglowodorów były mierzone w Jokohamie, miejscu ich emisji, a następnie w Takasaki – miejscowości położonej ok. 100 km dalej – oraz w Karuizawa, oddalonej od Jokohamy o dalsze 40 km. Pomiarom stężeń towarzyszyła obserwacja warunków meteorologicznych, tak więc zawartość NMHC w powietrzu w danym rejonie oznaczana była w momencie, gdy fala zanieczyszczonego powietrza docierała w to miejsce.

Tabela 10. Stężenia niemetanowych węglowodorów
w przemieszczających się masach powietrza, Japonia,
29 lipca 1983, (ppb) [58]

Węglowodor	Stężenie		
	Jokohama godz. 11.00	Takasaki godz. 15.00	Karuizawa godz. 18.00
Etan	3,6	1,8	1,8
Propan	5,3	2,4	2,7
Izobutan	4,4	1,3	1,5
Butan	12,1	2,5	2,6
Izopentan	9,6	1,6	2,3
Pentan	8,8	1,0	1,4
Heksan	2,1	0,8	1,0
Etylen	3,9	1,7	2,0
Propen	0,4	0,1	0,1
Acetylen	3,0	3,4	4,4
Benzen	2,5	1,4	1,7
Toluen	6,7	4,2	6,0
Etylobenzen	1,4	0,6	1,1
<i>o</i> -Ksylen	0,6	0,2	0,4
<i>m</i> -Ksylen	0,9	0,3	0,7
<i>p</i> -Ksylen	0,5	0,2	0,4

4. REAKTYWNOŚĆ WĘGLOWODORÓW. SMOG FOTOCHEMICZNY

Węglowodory zawarte w powietrzu atmosferycznym ulegają różnorodnym reakcjom chemicznym i fotochemicznym. Są to głównie reakcje utleniania. Jako utleniacze występują w nich rodniki $\cdot\text{OH}$, NO_3 i ozon. Są to reakcje łańcuchowe, a tworzące się podczas nich produkty pośrednie — tlenowe związki organiczne — odznaczają się różną stabilnością i związanym z tym różnym czasem życia. Końcowym produktem tych przemian jest dwutlenek węgla albo względnie stabilne związki organiczne, które adsorbują się na cząstkach pyłu i wraz z nim opadają na powierzchnię ziemi lub są wymywane z powietrza przez opady atmosferyczne — deszcz, śnieg, mgłę.

Węglowodory najczęściej ulegają utlenianiu przez rodniki $\cdot\text{OH}$. W ciągu dnia ta reakcja zdecydowanie dominuje. Nocą natomiast tempo przemian jest wolniejsze i przeważa proces utleniania węglowodorów przez rodnik NO_3 .

Mechanizm reakcji utleniania węglowodorów przez rodniki lub ozon zależy od ich struktury — obecności wiązań wielokrotnych, pierścieni aromatycznych.

Metan, najprostszy z węglowodorów, odznacza się bardzo małą reaktywnością i związanym z tym długim okresem przebywania w atmosferze. Stała szybkości jego reakcji z rodnikiem $\cdot\text{OH}$ w temperaturze 273 K wynosi $8,1 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{cząsteczka}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [30, 61].

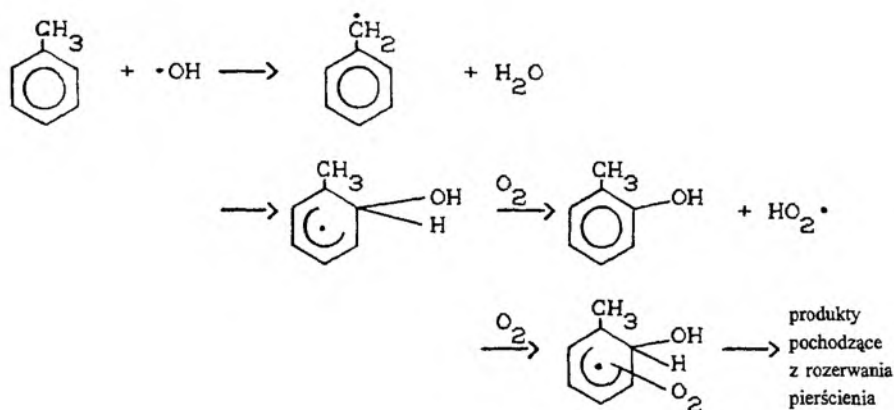
Alkany atakowane są głównie przez rodniki $\cdot\text{OH}$ i $\text{NO}_3\cdot$. Reakcja z ozonem nie ma większego znaczenia ze względu na bardzo małą stałą szybkości reakcji. Dla reakcji alkanów z $\cdot\text{OH}$ jest ona rzędu 10^{-11} – 10^{-13} $\text{cm}^3 \cdot \text{cząsteczka}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, dla reakcji z $\text{NO}_3\cdot$ – rzędu 10^{-16} – 10^{-17} $\text{cm}^3 \cdot \text{cząsteczka}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, natomiast stałe szybkości reakcji alkanów z ozonem są mniejsze od 10^{-23} $\text{cm}^3 \cdot \text{cząsteczka}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Generalnie reaktywność alkanów rośnie wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej, jednak zdarzają się odstępstwa od tej reguły, związane z izomerią – rozgałęzieniem łańcucha, budową cykliczną [30, 59, 60].

Alkeny reagują zarówno z rodnikami $\cdot\text{OH}$ i $\text{NO}_3\cdot$, jak i z ozonem. Reakcje z rodnikami przebiegają szybciej niż w przypadku alkanów, stałe szybkości reakcji alkenów są generalnie co najmniej o rząd wielkości większe [30, 59, 60].

Alkiny są mniej reaktywne niż alkeny. Spośród trzech możliwych reakcji utleniania (z $\cdot\text{OH}$, $\text{NO}_3\cdot$, O_3), tylko reakcja z rodnikiem $\cdot\text{OH}$ ma znaczenie w chemii atmosfery [30].

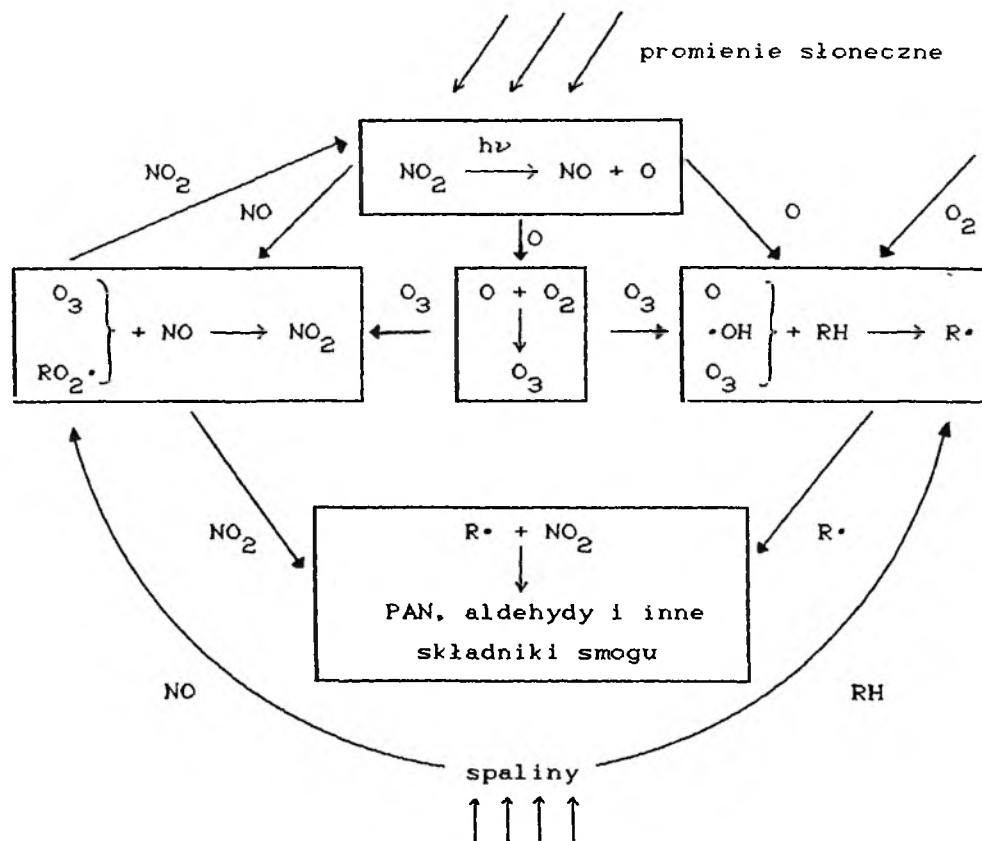
Monocykliczne węglowodory aromatyczne reagują głównie z rodnikami $\cdot\text{OH}$ ($k_{\cdot\text{OH}} = 10^{-11}$ – 10^{-12} $\text{cm}^3 \cdot \text{cząsteczka}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Reakcja z $\text{NO}_3\cdot$ i O_3 przebiega bardzo wolno ($k_{\text{NO}_3\cdot} = 10^{-16}$ – 10^{-17} $\text{cm}^3 \cdot \text{cząsteczka}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{\text{O}_3} < 10^{-20}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{cząsteczka}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).³ Rodnik $\cdot\text{OH}$ może być przyłączony do pierścienia aromatycznego, może też powodować oderwanie atomu H od podstawnika alkilowego [30, 59].



Schemat 1

Smog fotochemiczny (typu Los Angeles, kalifornijski) jest ściśle związany z zanieczyszczeniami motoryzacyjnymi. Największe nasilenie smogu przypada na wczesne popołudnie letnich, słonecznych dni. Głównymi zanieczyszczeniami biorącymi udział w powstawaniu smogu fotochemicznego są tlenki azotu i węglowodory. Pod wpływem światła słonecznego w zanieczyszczonym powietrzu zaczyna zachodzić skomplikowany ciąg reakcji fotochemicznych, w wyniku których powstają związki tlenoorganiczne, czasem silne utleniacze, jak ozon,

aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe, azotany nadtlenoalkilowe (np. PAN) [1, 8, 17]. Schemat przemian chemicznych prowadzących do powstawania smogu fotochemicznego przedstawiono na rys. 7.



Rys. 7. Schemat tworzenia się smogu fotochemicznego

Węglowodory z grupy NMHC nie są obojętne dla zdrowia ludzi. Przedostają się do organizmu głównie przez drogi oddechowe — wdychane są zarówno z powietrzem atmosferycznym, zanieczyszczonym spalinami i gazami pochodzenia przemysłowego, jak i z powietrzem pomieszczeń zamkniętych, do którego napływają z zewnątrz lub są emitowane przez różne elementy wyposażenia wewnątrz (wykładziny, okleiny, lakiery, meble z płyt wiórowych, tapicerka). Węglowodory mogą być też wchłaniane przez skórę, np. przy malowaniu, używaniu rozpuszczalników, przelewaniu benzyny, czy z układu pokarmowego w przypadku poknięcia.

Wpływ NMHC na zdrowie ludzkie nie jest jeszcze całkowicie zbadany, szczególnie dla stężeń, w jakich występują one w powietrzu atmosferycznym — są to stężenia niewielkie, jednak organizm jest narażony na ich działanie przez długi czas. Dodatkowym problemem przy badaniu oddziaływania tych związków na

organizmy żywe jest fakt ich występowania w mieszaninie, a nie jako pojedynczych substancji. Powietrze miejskie zawiera również inne, niewęglowodorowe substancje toksyczne, dlatego też powiązanie powstających skutków zdrowotnych z działaniem poszczególnych składników jest bardzo trudne.

Pomiary stężeń takich zanieczyszczeń powietrza, jak tlenki azotu, dwutlenek siarki czy tlenek węgla prowadzone są w sposób rutynowy w wielu miastach, w ramach monitoringu powietrza atmosferycznego. Dane dotyczące stężeń w powietrzu miejskim takich substancji, jak węglowodory, z których wiele charakteryzuje się potwierdzonym działaniem genotoksycznym, są rzadkie. Do węglowodorów szczególnie szkodliwych dla zdrowia ludzkiego zaliczane są: WWA (PAH), butadien, etylen, propen, benzen, toluen i ksyleny [62–64].

Wyniki badań powietrza miejskiego, między innymi na zawartość NMHC, spowodowały w wielu krajach wprowadzanie coraz bardziej rygorystycznych aktów prawnych dotyczących emisji zanieczyszczeń przez pojazdy z silnikami spalinowymi oraz zmusiły przemysł motoryzacyjny do systematycznej modernizacji pojazdów samochodowych przez nowe konstrukcje silników, wprowadzanie katalitycznych dopalaczy spalin, zmianę składu paliw samochodowych oraz zastosowanie nowych systemów zasilania silników, z wyłączeniem paliw węglowodorowych.

Podziękowania

Pracę wykonano częściowo w ramach projektu badawczego nr 600509101 dofinansowanego przez Komitet Badań Naukowych w latach 1991–1993.

Część przedstawionych w pracy wyników oraz przeglądu literaturowego została wykonana w trakcie pobytu dr Magdaleny Kurdziel na stypendium naukowym przyznanym jej przez Norweską Radę Naukową (Research Council of Norway) w roku 1994.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] R. P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres*, Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [2] J. Rudolph, *Comm. Eur. Communities*, [Rep] EUR 1991, EUR 13149, *Clim. Global Change*, 91.
- [3] T. Florkowski, *Kosmos*, 1993, 42, 55.
- [4] D. H. Enhalt, *Phys. Chem., Earth. Sci. Res. Rep. (Changing Atmos.)*, 1988, 7, 25.
- [5] R. L. Seila, W. A. Lonneman, S. A. Meeks, *Determination of C₂ to C₁₂ Ambient Air Hydrocarbons in 39 U.S. Cities from 1984 through 1986*, Report EPA/600/3-89/058, March 1989.
- [6] B. Zielińska, E. Fujita, *Res. Chem. Intermed.*, 1994, 20, 321.
- [7] E. L. Atlas, S. M. Li, L. J. Standley, R. A. Hites, *Natural and Anthropogenic Organic Compounds in the Global Atmosphere*, [w:] *Global Atmospheric Chemical Change*, red. C. N. Hewitt, W. T. Sturges, Elsevier Science Publ. Ltd., Barking, England, 1993.

- [8] S. E. Manahan, *Environmental Chemistry*, Brooks/Cole Publishing Company, Monterey, California, 1983.
- [9] S. O. Baek, R. A. Field, M. E. Goldstone, P. W. Kirk, J. N. Lester, R. Perry, *Water, Air and Soil Pollution*, 1991, **60**, 279.
- [10] J. Namieśnik, J. Łukasiak, Z. Jamrógiewicz, *Pobieranie próbek środowiskowych do analizy*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1995.
- [11] W. Loibl, R. Orthofer, W. Winiwarter, *Atmos. Environ.*, 1993, **27A**, 2575.
- [12] A. P. Altshuller, *ibid.*, 1983, **17**, 2131.
- [13] D. Helmig, J. Müller, W. Klein, *Chemosphere*, 1989, **19**, 1399.
- [14] W. L. Chameides, R. W. Lindsay, J. Richardson, C. S. Kiang, *Science*, 1988, **241**, 1473.
- [15] J. Rudolph, *J. Geophys. Res.*, 1988, **93**, 8367.
- [16] J. Rudolph, A. Khedim, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 1985, **20**, 265.
- [17] *Pollution: Causes, Effects and Control*, red. R. M. Harrison, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1990.
- [18] R. A. Field, M. E. Goldstone, J. N. Lester, R. Perry, *Atmos. Environ.*, 1992, **26A**, 2983.
- [19] *Informacje i opracowania statystyczne – Ochrona środowiska 1995*, GUS, Warszawa 1995.
- [20] J. C. Bailey, B. Schmidl, M. L. Williams, *Atmos. Environ.*, 1990, **24A**, 43.
- [21] B. Zielińska, K. K. Fung, *Sci. Total. Environ.*, 1994, **146/147**, 281.
- [22] L. Haszpra, I. Szilagyi, *Atmos. Environ.*, 1994, **28**, 2609.
- [23] P. F. Nelson, S. M. Quigley, M. Y. Smith, *ibid.*, 1983, **17**, 439.
- [24] C. A. Jemma, P. R. Shore, K. A. Widdicombe, *J. Chrom. Sci.* 1995, **33**, 34.
- [25] P. V. Doskey, J. A. Porter, P. A. Scheff, *J. Air Waste Manage., Assoc.*, 1992, **42**, 1437.
- [26] R. A. Wadden, I. Uno, S. Wakamatsu, *Envir. Sci. Technol.*, 1986, **20**, 473.
- [27] Ø. Hov, N. Schmidbauer, M. Oehme, *Atmos. Environ.*, 1989, **23**, 2471.
- [28] A. Lindskog, J. Moldanowa, *ibid.*, 1994, **28**, 2383.
- [29] H. Boudries, G. Toupance, A. L. Dutot, *ibid.*, 1994, **28**, 1095.
- [30] R. Atkinson, *ibid.*, 1990, **24A**, 1.
- [31] M. Kurdziel, E. Szczepaniec-Cięciak, *Węglowodory niemetanowe (NMHC) w powietrzu atmosferycznym. Część II. Problemy analityczne (w przygotowaniu do druku)*.
- [32] Ø. Hov, N. Schmidbauer, *J. Atmos. Chem.*, 1992, **14**, 515.
- [33] K. A. Persson, J. Almen, *Characterization of Light Hydrocarbons and Other Volatile Organic Compounds in Stockholm Air*, Report 3820, Swedish Environmental Protection Agency, Solna 1990.
- [34] Ch. Lanzerstorfer, H. Puxbaum, *Water, Air and Soil Pollution*, 1990, **51**, 345.
- [35] A. M. Mohan Rao, G. G. Pandit, *Atmos. Environ.*, 1988, **22**, 395.
- [36] P. Bruckmann, W. Kersten, W. Funcke, E. Balfanz, J. König, J. Theisen, M. Ball, O. Pöpke, *Chemosphere*, 1988, **17**, 2363.
- [37] J. Bartulewicz, E. Bartulewicz, J. Gawłowski, J. Niedzielski, *Chem. Anal.*, 1992, **37**, 405.
- [38] M. Tanaka, T. Kamiura, M. Warashina, T. Miyazaki, I. Uno, S. Wakamatsu, *Environ. Sci.*, 1994, **7**, 21.
- [39] N. Kungskulniti, S. A. Edgerton, *Chemosphere*, 1990, **20**, 673.
- [40] P. F. Nelson, S. M. Quigley, *Environ. Sci. Technol.*, 1982, **16**, 650.
- [41] K. Müller, P. Franz, W. Rolle, *Proc. 6th European Symposium Varese*, 18–22 October, 1993, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg 1994.
- [42] T. Laurila, H. Hakola, H. Boij, S. M. Joffre, *Proc. EUROTRAC Symposium 94*, red. P. M. Borell *et al.*, SPB Academic Publishing bv., The Hague, The Netherlands, 1994, 413.
- [43] T. Dann, D. Wang, *Proc., Annu. Meet. – Air Waste Manage. Assoc.* 1992, 85th (Vol. 2B), Paper No. 92/75.16.
- [44] L. Haszpra, I. Szilagyi, A. Demeter, T. Turanyi, T. Berces, *Atmos. Environ.*, 1991, **25A**, 2103.
- [45] V. A. Isidorov, I. G. Zenkevich, B. V. Joffe, *ibid.*, 1983, **17**, 1347.

- [46] M. Kurdziel, *Oznaczanie niemetanowych węglowodorów w powietrzu atmosferycznym przy zastosowaniu kriogenicznych metod wzbogacania próbki* (rozprawa doktorska), Uniwersytet Jagielloński, Kraków 1996.
- [47] M. Rybińska-Gacek, *Ochrona Powietrza*, 1981, 3, 57.
- [48] *Komunikacyjne zagrożenia zdrowia i środowiska m. Krakowa. Kierunki przeciwdziałania*. Praca zbiorowa, Rada Ochrony Środowiska m. Krakowa, Kraków 1983.
- [49] S. J. Liaw, T. L. Tso, J. G. Lo, *Anal. Sci.*, 1994, 10, 325.
- [50] Ø. Hov, N. Schmidbauer, M. Oehme, *Atmos. Environ.*, 1991, 25A, 1981.
- [51] J. Mowrer, A. Lindskog, *ibid.*, 1991, 25A, 1971.
- [52] P. V. Doskey, J. S. Gaffney, *Geophys. Res. Lett.*, 1992, 19, 381.
- [53] I. Colbeck, R. M. Harrison, *Atmos. Environ.*, 1985, 19, 1899.
- [54] C. T. Farmer, P. J. Milne, D. D. Riemer, R. G. Zika, *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28, 238.
- [55] W. A. Lonneman, S. L. Kopczynski, P. E. Darley, F. D. Sutterfield, *ibid.*, 1974, 8, 229.
- [56] K. Sexton, H. Westberg, *Atmos. Environ.*, 1984, 18, 1125.
- [57] J. Rudolph, F. J. Johnen, A. Khedim, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 1986, 27, 97.
- [58] H. Satsumabayashi, H. Kurita, Y. S. Chang, G. Carmichael, H. Ueda, *Atmos. Environ.*, 1992, 26A, 2835.
- [59] B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts, Jr., *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, J. Wiley, Chichester, 1986.
- [60] J. H. Seinfeld, *Science* 1989, 243, 745.
- [61] W. A. Isidorow, *Organiczeskaja chimija atmosfery*, Wyd. Chimija, Leningrad, 1985.
- [62] L. Löfgren, G. Petersson, *Chemosphere*, 1992, 24, 135.
- [63] M. Törnqvist, L. Ehrenberg, *Approaches to risk assessment of automotive engine exhaust*, [w:] *Complex Mixtures and Cancer Risk*, red. H. Vainio, M. Sorsa, A. J. McMichael, IARC, Lyon 1990, 277.
- [64] C. E. Boström, J. Almen, B. Steen, R. Westerholm, *Environ. Health Persp.* 1994, 102, Suppl. 4, 39.

Praca wpłynęła do Redakcji 27 sierpnia 1996

**AEROŻELE NIEORGANICZNE
– NIEKONWENCJONALNE NOŚNIKI
I KATALIZATORY HETEROGENICZNE**

**INORGANIC AEROGELS
– NON-CONVENTIONAL SUPPORTS
AND CATALYSTS OF HETEROGENEOUS
PROCESSES**

**Barbara Pniak, Jerzy Walendziewski,
Marek Stolarski, Mieczysław Steininger**

*Institut Chemii i Technologii Nafty i Węgla, Politechnika Wroclawska,
ul. Gdańska 7/9, 50-344 Wrocław*

Abstract

Wprowadzenie

Preparatyka aerożeli

1. Reakcja zol-żel

2. Suszenie alkożelu

Właściwości katalityczne aerożeli – przykłady

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane

ABSTRACT

Aerogels are a very specific class of solids. They differ from homologue xerogels very much, as far as their physico-chemical and catalytic properties are taken into account. Aerogels are prepared by sol-gel method followed by supercritical drying. It is possible to regulate the properties by change of preparation parameters. The influence of the conditions of sol-gel reaction as well as the drying step on the physico-chemical properties of some inorganic aerogels has been presented. The catalytic activity of different inorganic aerogels has been also described.

WPROWADZENIE

Aerożele, zgodnie z ich nazwą, mogą być definiowane jako żele, w których fazę rozpraszającą stanowi powietrze. Inne określenie wynika ze sposobu ich otrzymywania: aerożele to ciała stałe uzyskane w wyniku suszenia – usuwania zawartej w nich ciekłej fazy rozpraszającej w warunkach temperatury i ciśnienia odpowiadających warunkom nadkrytycznym fazy rozpraszającej. Aerożele mogą być także definiowane jako żele, w czasie otrzymywania których nie następuje zmniejszenie objętości, a tym samym niszczenie tekstury i struktury wyjściowego żelu. Ta ostatnia definicja różnicuje aerożele od odpowiadających im kserożeli, gdyż procesowi suszenia, w wyniku którego otrzymywany jest kserożel, towarzyszy zmniejszenie objętości i częściowe zniszczenie struktury.

Ojcem syntezy aerożeli jest Kistler, który na początku lat trzydziestych podał ideę otrzymywania aerożeli: „ciekła faza rozpraszająca żelu może być podmieniona przez gaz, bez lub przy tylko nieznacznym skurczu wyjściowego żelu” [1]. W pierwszym etapie pracy starał się uzyskać aerożele (glinowy, krzemowy) przez suszenie HYDROŻeli w warunkach nadkrytycznych wody (temperatura 648 K, ciśnienie 22,1 MPa). Metoda ta okazała się nieskuteczna, gdyż zarówno hydrożel krzemowy, jak i glinowy ze wzrostem temperatury ulegały peptyzacji. W następnym etapie pracy, uwieńczonym sukcesem, Kistler stosował następującą metodę preparatyki aerożelu krzemowego:

- synteza hydrożelu (reakcja krzemianu sodu i kwasu chlorowodorowego);
- staranne odmycie hydrożelu od jonów sodowych i chlorkowych;
- przeprowadzenie HYDROŻelu w ALKOŻel na drodze wielokrotnego wymywania wody 95% alkoholem etylowym;
- suszenie w warunkach nadkrytycznych odpowiednich dla alkoholu etylowego.

Tą metodą Kistler otrzymał również w postaci aerożelu tlenek glinu, tlenek wolframu, tlenek cyny, tlenek żelaza, a także aerożele organiczne: żelatyny, białka, celulozy i in. Określił on właściwości aerożelu krzemowego, takie jak powierzchnia właściwa (dochodząca do 1400 m²/g), porowatość (do 99%), termoizolacyjne (przewodność cieplna w temperaturze pokojowej i przy ciśnieniu atmosferycznym równa 0,02 W/mK), zdolność tłumienia dźwięku (szybkość dźwięku 100–300 m/s dla aerożeli o gęstości 80–270 kg/m³), a także możliwości zastosowania aerożeli w katalizie [2, 3].

Powtórne „odkrycie” aerożeli nastąpiło w latach sześćdziesiątych, gdy grupa pracowników Uniwersytetu Claude’a Bernarda w Lyonie opracowała mniej praco- i czasochłonną metodę preparatyki aerożeli krzemowych polegającą na przeprowadzeniu reakcji zol-żel w środowisku rozpuszczalnika organicznego z następczym suszeniem w warunkach temperatury i ciśnienia odpowiadających warunkom nadkrytycznym rozpuszczalnika [4]. Jako prekursor aerożelu, substrat reakcji zol-żel stosowany jest związek metaloorganiczny, np. tetrametoksylan, izopropanolan glinu, acetyloacetonian żelaza, octan niklu i in.

Aczkolwiek prace grupy z Uniwersytetu Claude'a Bernarda potwierdziły fakt, że aerozele charakteryzują się unikatowymi własnościami fizycznymi i strukturalnymi, liczba opublikowanych do połowy lat siedemdziesiątych prac dotyczących aerozeli była nieznaczna, a praktyczne zastosowanie znalazły tylko aerozele krzemowe w licznikach Czerenkowa (fizyka cząstek wysokiej energii, astrofizyka) [5–7]. Od połowy lat 70. liczba prac poświęconych otrzymywaniu aerozeli, zastosowaniu, modyfikacji preparatyki i to wszystkich jej etapów, a także poświęconych badaniom mechanizmu reakcji zol-żel, inżynierii procesu suszenia w warunkach nadkrytycznych i jego odmian stopniowo wzrastała. Na przełomie lat 80. i 90. zorganizowano trzy międzynarodowe sympozja („International Symposium on Aerogels”) poświęcone tym zagadnieniom [8–10]; wiele prac na ten temat prezentowanych jest także w ramach konferencji, np. „International Workshop on Glasses and Ceramics from Gels” [11, 12], opublikowano także kilka obszernych prac przeglądowych [13–17].

Jakkolwiek znacząca większość prowadzonych badań ukierunkowana jest na określenie możliwości wykorzystania w praktyce unikatowych fizycznych właściwości aerozeli krzemowych (izolacja cieplna, akustyczna, produkcja optycznego szkła kwarcowego wysokiej czystości i in.), należy zaznaczyć, że liczba prac poświęconych zastosowaniu aerozeli nieorganicznych jako katalizatorów lub nośników katalizatorów heterogenicznych również wzrastała. Wynika to z faktu, że aerozele w porównaniu do swoich odpowiedników otrzymanych innymi metodami charakteryzują się znacznie większym rozwinięciem powierzchni właściwej, jednolitą teksturą, wysoką czystością, jednorodnością, równomiernym rozkładem (dystrybucją) składników aktywnych, trwałością termiczną podczas obróbki w wysokich temperaturach, stabilnością pracy. Prowadzone były badania nad zastosowaniem katalizatorów aerożelowych w reakcjach uwodornienia, hydrogenolizy, częściowego utlenienia, syntezy Fischera-Tropscha, syntezy amoniaku i in. Jako katalizatory stosowano tlenkowe układy jednoskładnikowe (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , ThO_2 , Cr_2O_3 , MoO_2 , NiO , CuO , PbO , V_2O_5), dwuskładnikowe ($\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$, NiO-SiO_2 , NiO-MgO , $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MgO}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3$, PbO-ZrO_2 , $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$) i trójskładnikowe ($\text{NiO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{NiO-SiO}_2\text{-MgO}$, $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiO-V}_2\text{O}_5\text{-MgO}$, $\text{NiO-MgO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$), jak również katalizatory typu metal-tlenek metalu (Pt-SiO_2 , Ni-SiO_2 , $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni-SiO}_2\text{-MgO}$, $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$, Cu-SiO_2 , Cu-MgO , Ni-MoO_2 , Pt-MoO_2 , $\text{Pd-Al}_2\text{O}_3$, Cu-ZrO_3 , $\text{Cu-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$).

Schematycznie przebieg syntezy aerozeli do celów katalitycznych można przedstawić w następujący sposób:

- otrzymywanie zolu (kontrolowana hydroliza prekursora aerożelu w środowisku wodnym lub niewodnym);
- reakcja kondensacji – żelowania;

- kondycjonowanie żelu;
- suszenie w warunkach nadkrytycznych odpowiednich dla ciekłej fazy rozpraszającej.

Ostatni z wymienionych etapów ma zasadnicze znaczenie dla uzyskania ciała stałego o charakterystyce aerożelu, dwa pierwsze etapy natomiast mają wpływ na inne właściwości finalne aerożelu jako katalizatora czy nośnika katalizatora. Poprzez dobór parametrów reakcji zol-żel (rodzaj prekursora, środowisko reakcji, temperatura, katalizator reakcji zol-żel, stechiometria substratów reakcji hydrolizy) można w pewnym zakresie oddziaływać na końcowe właściwości aerożelu jako katalizatora, takie jak:

- wielkość powierzchni właściwej;
- dystrybucja porów o zakładanym promieniu;
- stabilność tekstury ze zmianą temperatury w czasie preparatyki i pracy katalizatorów impregnowanych;
- dostępność i równomierność rozproszenia fazy aktywnej;
- stopień krystaliczności;
- czystość katalizatora, tzn. brak elementów domieszkujących wpływających na selektywność kontaktu;
- ściśle kontrolowany skład katalizatora, szczególnie w przypadku katalizatorów wieloskładnikowych.

Aerożele nieorganiczne, mimo przedstawionych właściwości, nie znalazły do dzisiaj zastosowania jako katalizatory procesów przemysłowych. Główną przeszkodą w zastosowaniu aerożeli jako katalizatorów lub nośników katalizatorów jest brak, jak dotychczas, możliwości spreparowania aerożeli w formie ziarna o odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej. Należy przypuszczać, że podwyższenie wymagań w stosunku do katalizatorów heterogenicznych, takich jak np. wymóg zwiększenia selektywności reakcji celowej, wydłużenie czasu pracy katalizatora, jak również konieczność opracowania katalizatorów nowej generacji dla procesów małotonażowych (np. produkcja *fine chemicals*), wielkotonażowych (np. procesy rafineryjne) czy procesów utylizacji zanieczyszczeń powodujących degradację środowiska naturalnego spowoduje nie tylko zwrócenie uwagi na aerożele jako katalizatory heterogeniczne procesów przemysłowych, lecz także wykorzystanie ich w technologii wytwarzania i/lub modyfikacji tradycyjnych katalizatorów.

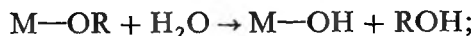
PREPARATYKA AEROŻELI

1. REAKCJA ZOL-ŻEL

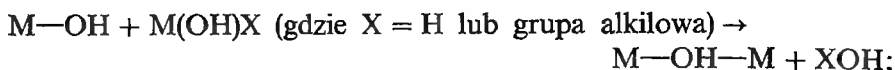
Substratami reakcji zol-żel prowadzących do uzyskania aerożeli są związki organiczne odpowiednich pierwiastków. Najczęściej stosowane są alkoksywiązki – alkoholany. Reakcja zol-żel prowadzona jest w środowisku rozpuszczalnika organicznego, jakim zwykle jest odpowiedni alkohol.

Schematycznie przedstawiona reakcja zol-żel przebiega w następujących etapach [15]:

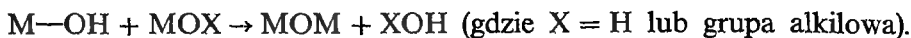
1. hydroliza (hydroksylacja)



2. reakcja kondensacji z utworzeniem mostków hydroksylowych



3. reakcja kondensacji z utworzeniem mostków tlenowych



Reakcje te są reakcjami addycji nukleofilowej lub substytucji, które mogą być katalizowane kwasami lub zasadami. Aktywność chemiczna alkoksyzwiązków metali w reakcji hydrolizy i kondensacji zależy od wielkości dodatniego ładunku atomu metalu i jego tendencji do podwyższania swej liczby koordynacyjnej, i tak reaktywność alkoksyzwiązków wzrasta z obniżeniem elektroujemności i zwiększeniem promienia jonowego metalu, np. stała szybkości hydrolizy tetraetanolanu krzemu $Si(OEt)_4$ (elektroujemność krzemu $E_{N_{Si}} = 1,74$, promień jonowy krzemu $r_{Si} = 0,04$ nm) wynosi $5 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{sek}^{-1}$ w porównaniu do stałej szybkości hydrolizy tetraetanolanu tytanu $Ti(OEt)_4$ ($E_{N_{Ti}} = 1,32$, $r_{Ti} = 0,064$ nm) równej $10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{sek}^{-1}$ [18].

Warunki reakcji hydrolizy (stężenie i rodzaj prekursora aerożelu w środowisku reakcji, ilość wody użyta do hydrolizy), warunki reakcji kondensacji (środowisko obojętne, kwaśne lub zasadowe) i warunki kondycjonowania żelu (czas, temperatura) mają wpływ na właściwości finalne aerożelu.

Teichner [19] przedstawił serię aerożeli glinowych różniących się wielkością powierzchni właściwej oznaczonej metodą BET na podstawie adsorpcji azotu (izoterma typu II) w temperaturze 77 K (mikro- i mezopory o średnicy do 84 nm), porowatością wyznaczoną na podstawie adsorpcji azotu i metodą porozymetrii ręciovowej (pory o średnicy powyżej 12 nm — przede wszystkim makropory) i stopniem krystaliczności określonym na podstawie pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej (przyjęto skalę: 0 — próbka w pełni amorficzna, 1 — struktura krystaliczna boemitu). Porównywane aerożele otrzymano w wyniku hydrolizy roztworu *sec*-butanolanu glinu (10% mas. w alkoholu *sec*-butylowym) przy użyciu różnej ilości wody (krotność ilości stechiometrycznej 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 i 5,0). Przedstawione dane ukazują, że aerożel, w którego preparatyce stosowano stechiometryczną ilość wody, ma najbardziej rozwiniętą powierzchnię właściwą wynoszącą 530 m²/g (dla 1,5 i 2,0 krotności wody odpowiednio 405 m²/g i 170 m²/g), charakteryzuje się najwyższą porowatością w zakresie mikro- i mezoporów $V_{p_{N_2}} = 1,18 \text{ cm}^3/\text{g}$ (dla 1,5 i 2,0 odpowiednio 1,06 i 0,31 cm³/g), średnią wśród porównywanych preparatów makroporowatością $V_{p_H} = 9 \text{ cm}^3/\text{g}$ (dla 1,5 i 2,0 odpowiednio 10,6 cm³/g i 8,5 cm³/g) i zerowym stopniem krystaliczności (dla 1,5 i 2,0 odpowiednio 0,045 i 0,080). Autor

porównywał również właściwości fizykochemiczne aerożeli otrzymanych z roztworów o różnym stężeniu *sec*-butanolanu glinu, których hydrolizę prowadzono przy użyciu stechiometrycznej ilości wody. Porównanie to wykazało, że preparowanie aerożeli na bazie roztworu o wyższym stężeniu niż 10% mas. prekursora daje produkt o mniejszej powierzchni właściwej, niższej porowatości zarówno w zakresie mikro- i mezoporów, jak i makroporów oraz o pewnym stopniu krystaliczności.

Podobne zależności dla aerożelu krzemowego przedstawili Zarzycki i Woignier [20]. Porównanie powierzchni właściwej aerożeli krzemowych otrzymanych przy użyciu tetrametoksylanu jako prekursora aerożelu wykazuje, że rozwinięcie powierzchni właściwej w tym wypadku zależy nie tylko od stężenia roztworu prekursora, lecz także od warunków kondensacji i kondycjonowania alkożelu. Alkozele, których żelowanie prowadzono w środowisku kwaśnym, dają aerozele o większej powierzchni właściwej, np.:

- roztwór 20% obj. tetrametoksylanu, środowisko kwaśne, powierzchnia właściwa $S_{\text{BET}} = 800 \text{ m}^2/\text{g}$;
- roztwór 30% obj. tetrametoksylanu, środowisko kwaśne, powierzchnia właściwa $S_{\text{BET}} = 750 \text{ m}^2/\text{g}$;
- roztwór 30% obj. tetrametoksylanu, środowisko obojętne, powierzchnia właściwa $S_{\text{BET}} = 600 \text{ m}^2/\text{g}$.

Chang i Ring [21] w badaniach reakcji zol-żel trójskładnikowego układu tetrametoksylan-etanol-woda, katalizowanej kwasem (HCl), określili wpływ stężenia poszczególnych składników mieszaniny na czas żelowania i trwałość alkożelu (podatność na spękanie podczas ekspozycji na powietrzu). Stwierdzili oni, że niska zawartość wody w układzie powoduje znaczne wydłużenie czasu żelowania, a uzyskany w tych warunkach alkożel krzemowy nawet po wielomiesięcznej ekspozycji na powietrzu nie ulega spękaniu.

Wpływ stężenia *n*-propanolanu cyrkonu w mieszaninie *n*-propanolan cyrkonu – kwas octowy – *n*-propanol na właściwości teksturalne aerożelu cyrkonowego badali Vesteghem i wsp. [22]. Skład wyjściowej mieszaniny reagentów dobrany był w taki sposób, by możliwa była kontrola przebiegu reakcji zol-żel, kwas octowy spełniał w tym wypadku rolę stabilizatora układu (ligandy octanowe). W wyniku zmiany stężenia *n*-propanolanu cyrkonu ($0,27 \text{ mol}/\text{dm}^3$; $0,55 \text{ mol}/\text{dm}^3$; $0,83 \text{ mol}/\text{dm}^3$ i $1,76 \text{ mol}/\text{dm}^3$) przy stałym stosunku molowym kwas octowy/*n*-propanolan równym 2,5 uzyskano aerozele o właściwościach zestawionych w tab. 1.

Lopez i in. [23] wykazali, że powierzchnia właściwa żelu magnezowego MgO otrzymanego z etanolanu magnezu (rozpuszczalnik etanol) metodą zol-żel przy użyciu katalizatorów hydrolizy o różnej mocy kwasowej (HCl, pH = 3; CH₃COOH, pH = 5; H₂C₂O₄, pH = 5; NH₄OH, pH = 9) zależy nie tylko od pH środowiska, lecz także od rodzaju katalizatora. Z żeli suszonych w temperaturze 343 K i kalcynowanych w temperaturze 573 K najniższą powierzchnię właściwą miał żel, którego hydroliza przebiegała przy pH = 5 uzy-

Tabela 1. Wpływ stężenia n-propanolanu cyrkonu na właściwości teksturalne aerożelu cyrkonowego [22]

Stężenie substratu [mol/dm ³]	Gęstość pozorna [g/cm ³]	V_n [cm ³ /g]	Porowatość [%]	Powierzchnia właściwa S_{BET} [m ² /g]
0,27	0,11	8,7	96	410
0,55	0,28	3,2	91	420
0,83	0,48	1,7	84	450
1,76	1,07	0,6	67	480

skanym przez użycie kwasu octowego (24,2 m²/g), podczas gdy powierzchnia właściwa żelu, którego hydrolizę prowadzono przy tym samym pH, lecz uzyskanym przez użycie kwasu szczawiowego, była wyższa o około 30% i wynosiła 35,6 m²/g.

Przedstawione przykłady obrazują wpływ zmiany podstawowych parametrów reakcji zol-żel na teksturę otrzymywanego aerożelu. Przebieg i szybkość reakcji zol-żel, a tym samym właściwości aerożelu zależą również od rodzaju rozpuszczalnika użytego w syntezie aerożelu [24–27].

2. SUSZENIE ALKOŻELU

Ważnym etapem preparatyki dla otrzymania stałego aerożelu jest etap suszenia w warunkach ciśnienia i temperatury odpowiadających warunkom nadkrytycznym ciekłej fazy rozpraszającej. W procesie suszenia w normalnych warunkach napięcie powierzchniowe ciekłej fazy rozpraszającej na skutek istnienia granicy faz ciecz-para powoduje powstawanie wysokich ciśnień oddziaływających na ścianki żelu (np. gdy rozpuszczalnikiem jest woda, w czasie suszenia ciśnienie oddziaływające na ściankę kapilary o średnicy 2 nm wynosi 20 t/cm² [21]). W czasie procesu suszenia w normalnych warunkach działanie dużych ciśnień na ścianki kapilar powoduje ich destrukcję i w efekcie może prowadzić do uzyskania ciała stałego o małej porowatości, słabo rozwiniętej powierzchni właściwej, wyższej gęstości. Aby uniknąć w procesie suszenia powstawania tak dużych ciśnień na granicy ciecz-ścianka kapilary żelu, proces suszenia musi być prowadzony w warunkach nadkrytycznych rozpuszczalnika, tj. w warunkach, w jakich ciekła faza rozpraszająca obecna jest w układzie tylko w fazie gazowej.

Proces suszenia w warunkach nadkrytycznych przeprowadzany jest w autoklawie i przebiega w następujących etapach:

— stopniowe podnoszenie temperatury (ściśle kontrolowana szybkość nagrzewania) do temperatury wyższej od temperatury krytycznej fazy rozpraszającej, etap ten trwa przez prawie połowę czasu trwania całego procesu suszenia;

- stan równowagi trwający około 5% czasu procesu suszenia;
- obniżenie ciśnienia przez odprowadzenie par rozpuszczalnika, etap trwa około jedną trzecią czasu suszenia;
- schładzanie układu trwające około jednej piątej łącznego czasu suszenia.

Parametrami kontrolującymi jakość otrzymywanego aerożelu są: szybkość nagrzewania próbki w pierwszym etapie i sposób redukcji ciśnienia w trzecim etapie. Temperatury i ciśnienia powyżej punktu krytycznego ciekłej fazy rozpraszającej osiągnane są w praktyce dwoma sposobami: przez wprowadzenie do układu dodatkowej objętości rozpuszczalnika dającej warstwę rozpuszczalnika nad żelem lub przez wstępne podwyższenie ciśnienia w autoklawie przez wprowadzenie gazu inertnego, np. azotu (ciśnienie początkowe 5,0–8,0 MPa). Działanie takie ma na celu niedopuszczenie do powstania w początkowym etapie suszenia (przed osiągnięciem warunków krytycznych) granicy faz ciecz-para, menisku cieczy i tym samym powstania spękań i załamań struktury żelu w wyniku odparowania i powtórnej kondensacji zachodzącej w porach przy ściankach żelu. Przedstawione w tab. 2 zestawienie obrazuje wpływ ciśnienia początkowego azotu w autoklawie na gęstość właściwą i zmniejszenie objętości otrzymanego aerożelu [28].

Tabela 2. Wpływ ciśnienia początkowego azotu w autoklawie na właściwości aerożelu

Ciśnienie N_2 [MPa]	Gęstość właściwa [g/cm ³]	Zmniejszenie pierwotnej objętości alkożelu [%]
0 (pokruszony, połamany)	0,49	73
10	0,27	52
40	0,14	7
80	0,13	0

W czasie suszenia alkożelu w warunkach nadkrytycznych odpowiednich dla danego alkoholu, oprócz niepożądanych procesów prowadzących do powstania aerożelu o większej gęstości, mniejszej powierzchni właściwej, pokruszonego i niejednorodnego w swej masie – objętości, mogą także zachodzić niepożądane reakcje chemiczne. W przypadku gdy rozpuszczalnikiem jest metanol, może zachodzić reakcja metoksyłowania zhydrolizowanego alkoksyzwiązku (podstawienie grupy hydroksylowej grupą metoksyłową), reakcja częściowego rozpuszczania alkożelu w rozpuszczalniku mogąca powodować niekontrolowane zmiany pierwotnej tekstury alkożelu, np.: SiO_2 rozpuszcza się w alkoholu metylowym w temperaturze 573 K, dając roztwór o stężeniu 1500 ppm, a w wodzie w tych samych warunkach roztwór o stężeniu 1000 ppm. Rozpuszczalność SiO_2 maleje ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego alkoholu, SiO_2 jest nierozpuszczalny w acetonie. W przypadku wieloskładnikowych alkożeli

oprócz wymienionych reakcji mogą zachodzić procesy krystalizacji (np. dla układu $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) lub zmiana składu (np. dla układu $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ [29]).

Aby złagodzić parametry suszenia alkożeli w warunkach nadkrytycznych, a tym samym zapobiec zajściu podanych uprzednio niepożądanych fizycznych i chemicznych procesów, a także aby zmniejszyć korozję aparatury, stosuje się zamianę alkoholu na ciekły dwutlenek węgla (warunki krytyczne dla CO_2 , $T = 304 \text{ K}$, $p = 7,3 \text{ MPa}$). W tym celu stosowano również freony 13, 23, 116 [28–31].

Mizushima i Hori [32] przeprowadzili badania wpływu sposobu suszenia alkożelu glinowego na właściwości strukturalne i termiczne aerożelu suszonego w autoklawie w warunkach nadkrytycznych dla alkoholu etylowego (543 K, 26,5 MPa) i aerożelu otrzymanego w wyniku ekstrakcji w warunkach nadkrytycznych przy użyciu ciekłego CO_2 (353 K, 15,7 MPa). Aerożel suszony w autoklawie charakteryzował się mniejszą powierzchnią właściwą ($400 \text{ m}^2/\text{g}$) i niższą gęstością ($0,13 \text{ g/cm}^3$) w porównaniu do aerożelu otrzymanego w wyniku nadkrytycznej ekstrakcji ($595 \text{ m}^2/\text{g}$ i $0,18 \text{ g/cm}^3$, odpowiednio). Analiza rentgenowska wykonana dla aerożeli kalcynowanych w temperaturze 873–1573 K wykazała, że w wypadku aerożelu suszonego w bardziej drastycznych warunkach przemiana fazowa $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ do $\vartheta\text{-Al}_2\text{O}_3$ zachodzi w temperaturze 1073–1273 K, przemiana fazowa $\vartheta\text{-Al}_2\text{O}_3$ do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ w przedziale temperatury 1473–1573 K, podczas gdy dla aerożelu suszonego w łagodniejszych warunkach przemiany te obserwowane są w temperaturze 1273–1373 K i 1373–1473 K, odpowiednio.

Można przyjąć, że odmianą procesu suszenia w warunkach nadkrytycznych jest proces kriogenicznego suszenia. Proces ten polega na obniżeniu temperatury alkożelu czy hydrożelu do temperatury niższej od temperatury krzepnięcia ciekłej fazy rozpraszającej i następnie, w tej temperaturze, sublimacji rozpuszczalnika pod zmniejszonym ciśnieniem. W odróżnieniu od aerożeli uzyskany produkt określany jest mianem kriożelu (*cryogel*) [34–36]. W porównaniu do aerożeli kriożele charakteryzują się niższym rozwinięciem powierzchni właściwej i mniejszą objętością porów. W tab. 3 przedstawiono porównanie właściwości aerożeli i kriożeli krzemowych uzyskanych przez Pajonk i współpracowników [36].

Tabela 3. Porównanie właściwości aerożeli i kriożeli krzemowych

Żel	Gęstość [g/cm ³]	$S_{\text{właściwa BET}}$ [m ² /g]	V_p [cm ³ /g]
Kriożel krzemowy	40	675	0,91
	20	654	0,98
Aerożel krzemowy	40	862	1,95
	20	862	2,00

Porównywane żele krzemowe otrzymano w wyniku hydrolizy szkła wodnego w środowisku wodnym. Po dokładnym odmyciu próbkę hydrożelu przeznaczoną do suszenia w warunkach nadkrytycznych poddano myciu metanolem w celu uzyskania alkożelu (faza rozpraszająca metanol), natomiast próbka przeznaczona do suszenia na drodze wymrażania nie była poddana wymianie rozpuszczalnika.

Metoda kriogenicznego suszenia może mieć praktyczne znaczenie wtedy, gdy usuwany rozpuszczalnik charakteryzuje się stosunkowo wysoką temperaturą krzepnięcia i odpowiednio dużą szybkością sublimacji w niskich temperaturach. Z tych względów metoda ta może mieć zastosowanie w preparatyce kriożeli z hydrożeli, nieprzydatna jest w przypadku alkożeli, w których fazą rozpraszającą jest metanol (temp. krzepnięcia = 179 K) czy etanol (temp. krzepnięcia = 156 K).

WŁAŚCIWOŚCI KATALITYCZNE AEROŻELI – PRZYKŁADY

Próby zastosowania aerożeli w katalizie datują się od pierwszych prac Kistlera. Opracowanie stosunkowo szybkiej metody preparatyki aerożeli przez Teichnera i współpracowników przyczyniło się do znaczącego wzrostu liczby prac poświęconych preparatyce i określeniu właściwości katalitycznych aerożeli. Katalizatory aerożelowe testowane były w reakcjach uwodornienia (np.: Pt-SiO₂; Ni-SiO₂; Cu-Al₂O₃; Pd-Al₂O₃) [37–39], nitrooksydacji (np.: NiO-Al₂O₃; Pb-Al₂O₃, Cr₂O₃) [40, 41], selektywnego utlenienia [42], reakcjach gazu syntezowego (synteza Fischera-Tropscha [43], synteza metanolu [44]), redukcji tlenku azotu amoniakiem [45], izomeryzacji butenu-1 do butenu-2 [46] i innych. W pracach przeglądowych [15–17] przedstawiono obszernie, choć ogólnie badania nad zastosowaniem aerożeli w katalizie. Z tego względu w niniejszym opracowaniu zostaną omówione tylko wybrane przykłady zastosowań aerożeli jako aktywnych katalizatorów.

Cenną cechą z punktu widzenia aktywności katalitycznej aerożeli jednoskładnikowych SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂ i MoO₂ jest ich podatność na aktywację aktywnym (*spilled-over*) wodorem. Lacroix i in. [47] wykazali, że w wyniku aktywacji typu *spill-over* aktywnym wodorem przeniesionym z platyny osadzonej na aerożelu glinowym Al₂O₃ możliwe jest uzyskanie aerożelu krzemowego SiO₂ aktywnego w reakcjach uwodornienia prowadzonych w temperaturze 343–443 K. Autorzy w badaniach stosowali katalizator Pt/aerożel Al₂O₃ o powierzchni właściwej 450 m²/g i 44% dyspersji platyny oraz aerożel SiO₂ o powierzchni właściwej 900 m²/g, wstępną aktywację wodorem prowadzili w temperaturze 703 K. Po aktywacji katalizator platynowy wyjęto z reaktora, a następnie badano zachowanie aktywowanego aerożelu krzemowego w reakcjach uwodornienia etylenu, acetyleny (temperatura reakcji 473 K), benzenu, cykloheksadienu, cykloheksenu (temperatura reakcji 443 K) i w reakcji

odwodornienia, cyklizacji i krakingu n-heptanu (temperatura reakcji 543 K). W wyniku badań autorzy stwierdzili, że aktywacja wodorem *spilled-over* prowadzi do powstania na powierzchni aktywowanego aerożelu SiO_2 dwu rodzajów centrów aktywnych, centrów aktywnych w uwodornieniu i najprawdopodobniej centrów o charakterze kwasowym (centra typu Lewisa).

Właściwości katalityczne aerożelu $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ badane były w różnych reakcjach testowych. W zależności od warunków preparatyki otrzymywano katalizator typu tlenek-tlenek lub metal-tlenek.

Aerożel $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ preparowano przez żelowanie mieszaniny wyjściowej o składzie octan nikiel-metanol/*sec*-butanolan glinu — *sec*-butanol z następczym suszeniem w warunkach nadkrytycznych w atmosferze alkoholu (wstępna ewakuacja aerożelu w próżni 10^{-5} tora w celu usunięcia śladów rozpuszczalnika). Aerożel w temperaturze 523 K wykazywał zdolność katalizowania reakcji częściowego utlenienia izo-butylenu do metakroleiny (wydajność 60%), acetonu (wydajność 24%) i CO_2 . W temperaturze reakcji 553 K katalizator ten katalizował reakcję całkowitego utlenienia izo-butylenu prowadzącą do dwutlenku węgla i wody. Selektywność reakcji utlenienia izo-butylenu do metakroleiny i acetonu prowadzonej w obecności opisywanego kontaktu może być podwyższona przez poddanie go wstępnej aktywacji mieszaniną pary wodnej i tlenu. Należy przypomnieć, że konwencjonalny katalizator niklowy w porównywalnych warunkach katalizuje tylko reakcję pełnego utlenienia izo-butylenu do dwutlenku węgla [42].

Alkożel niklowo-glinowy otrzymany przy użyciu tych samych surowców co w cytowanym przykładzie, lecz suszony w warunkach nadkrytycznych w obecności wodoru, dawał aerożel typu $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$, który po wstępnej redukcji był aktywnym katalizatorem reakcji hydrogenolizy etylobenzenu. Produktami reakcji w temperaturze 608 K były benzen, metan i toluen [42].

Aktywność dwuskładnikowego aerożelu $\text{NiO-Al}_2\text{O}_3$ badana była w reakcjach nitrooksydacji toluenu do bezonitrylu [40, 41] i nitrooksydacji propylenu do akrylonitrylu i acetonitrylu [41]. Aerożel syntezowano w roztworze izo-propanolu przy użyciu octanu nikiel i *sec*-butanolanu glinu jako prekursorów. Otrzymany alkożel suszono w warunkach nadkrytycznych izo-propanolu. Aktywność katalizatora badano w temperaturze 713 K w reaktorze przepływowym. Aerożel $\text{NiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ w porównaniu do odpowiadającego mu składem chemicznym i aktywowanego w powietrzu w tej samej temperaturze kserożelu charakteryzował się w przeliczeniu na gram katalizatora prawie dwukrotnie wyższym przereagowaniem toluenu do benzonitrylu. W przeliczeniu na jednostkę powierzchni katalizatora aktywność obu porównywanych katalizatorów była taka sama. Wykazywały one również taką samą selektywność w stosunku do benzonitrylu [40].

Aktywność katalizatorów aerożelowych typu metal szlachetny—tlenek glinu określana była między innymi w reakcjach redukcji nitrobenzenu do aniliny [37], spalania metanu [48], utlenienia propanu [49], katalizatory tego typu proponowane były także jako katalizatory dopalania spalin [50].

Katalizatory aerożelowe Pt-Al₂O₃ i Pd-Al₂O₃ badane w reakcji spalania metanu otrzymano przez reakcję zol-żel mieszaniny: *sec*-butanolan glinu-acetyloacetonian etylu-etanol-kwas chloroplatynowy lub chlorek palladu-pirydyna-woda o określonych udziałach poszczególnych składników dobranych tak, że w układzie w czasie syntezy nie następowała redukcja bądź wypadanie metalu czy też strącanie osadu wodorotlenku glinu. Aktywność katalityczną tak spreparowanych katalizatorów porównano z aktywnością platynowych lub palladowych katalizatorów otrzymanych przez impregnację aerożelu glinowego, jak również z właściwościami katalitycznymi handlowych kontaktów. Stwierdzono, że katalizatory aerożelowe zawierające pallad w porównaniu do tradycyjnego katalizatora, w zależności od warunków wstępnej obróbki termicznej 773 K lub 1473 K, porównywalny stopień przemiany metanu dają w temperaturach niższych odpowiednio o 50 K i 150 K. Analogiczne porównanie przeprowadzone dla katalizatorów platynowych wykazało, że taki sam stopień przereagowania metanu można uzyskać w obecności katalizatorów aerożelowych w temperaturach co najwyżej niższych o 50 K [48].

Aerożelowe katalizatory palladowe badane pod kątem możliwości zastosowania ich jako katalizatory dopalania spalin otrzymano przez impregnację aerożeli Al₂O₃, CeO₂-Al₂O₃, CeO₂, BaO-Al₂O₃ roztworem chlorku palladu lub acetyloacetonianu palladu. Aktywność określano na podstawie stopnia przemiany CO i NO, jako surowiec stosowano mieszaninę o składzie: 0,75% CO; 0,1% NO; 0,75% O₂ i N₂ (reszta do 100%). Wyniki doświadczeń wykazały, że katalizator Pd/aerożel Al₂O₃ jest znacznie bardziej efektywny w reakcji utlenienia CO w temperaturach 423–773 K i redukcji NO w temperaturach poniżej 543 K od katalizatora otrzymanego przy użyciu handlowego tlenku glinu [49]. Katalizator ten w porównaniu do palladowego katalizatora zawierającego handlowy Al₂O₃ wykazuje również wyższą aktywność w reakcji utlenienia propanu [50].

Jednym z proponowanych zastosowań katalizatorów aerożelowych jest stosowanie ich w reakcjach przemiany gazu syntezowego. Blanchard i in. [43] opublikowali wyniki badań właściwości katalitycznych żelazowego katalizatora aerożelowego w syntezie Fischera–Tropscha. Stosowany katalizator żelazowy otrzymano przez żelowanie metanolowego roztworu acetyloacetonianu żelaza (III) zawierającego zdyspergowany aerożel krzemowy lub glinowy, z następczym suszeniem w warunkach nadkrytycznych metanolu. Badania rentgenowskie wykazały, że główną fazą krystaliczną w tak otrzymanych preparatach jest magnetyt Fe₃O₄, podczas gdy w nie naniesionych żelazowych katalizatorach aerożelowych czy kserożelowych główną fazą krystaliczną stanowi hematyt (α -Fe₂O₃). Katalizatory aerożelowe w porównaniu do swych odpowiedników charakteryzowały się prawie trzykrotnie większą powierzchnią właściwą. Badania aktywności wykazały, że katalizatory aerożelowe dają wyższą wydajność węglowodorów o dłuższym łańcuchu węglowym od swoich odpowiedników kserożelowych.

Mechanizm reakcji syntezy metanolu z gazu syntezowego w obecności aerożelowych katalizatorów zawierających tlenek cyrkonu, tlenek miedzi i tlenek cynku (układy katalityczne ZrO_2 , ZnO/ZrO_2 , CuO/ZrO_2 , $CuO/ZnO/ZrO_2$) badał Bianchi ze współpracownikami [50]. Na podstawie wyników adsorpcji wodoru, tlenku węgla i dwutlenku węgla określili formy aktywne reagentów, jakie powstają w obecności poszczególnych układów katalitycznych, a także charakter oddziaływań między formami aktywowanymi a katalizatorem.

Z prac publikowanych w ostatnim okresie na uwagę zasługują publikacje omawiające preparatykę, charakterystykę fizykochemiczną i katalityczną aerożeli zawierających w swym składzie tlenek tytanu. Dagan i Tomkiewicz [51] badali serię aerożeli i kriożeli tytanowych otrzymanych przy użyciu jako prekursora izopropanolanu tytanu (IV). Określili oni wpływ stężenia prekursora, rodzaju rozpuszczalnika (izo-propanol, etanol), ilości wody, sposobu suszenia, kalcynacji aerożelu w 673 K w atmosferze powietrza na właściwości strukturalne, teksturę, zdolność adsorpcji kwasu salicylowego. Stwierdzili, że aerozele tytanowe są efektywnymi katalizatorami fotodegradacji kwasu salicylowego w środowisku wodnym.

Schneider i wsp. [38, 39] opublikowali wyniki badań preparatyki i właściwości katalizatorów aerożelowych $Pt-TiO_2$ i $Pd-TiO_2$. Jako prekursorzy składników aerożelu stosowali tetrabutoksyzwiązek tytanu (IV) i odpowiednio dla aerożelu zawierającego platynę: chlorek platyny (IV), acetyloacetonian platyny, sześciochloroplatynian amonu; dla aerożelu zawierającego pallad: chlorek palladu (II), czterochloropalladan amonu, acetyloacetonian palladu i octan palladu(II). Aktywność spreparowanych aerożeli badali w reakcjach testowych ciekłofazowego uwodornienia *trans*-stilbenu, benzofenonu i 4-metylobenzaldehydu. Wyniki badań fizykochemicznych wykazały, że w obu typach katalizatora, tj. $Pd-TiO_2$ czy $Pt-TiO_2$, tlenek tytanu obecny jest w postaci anatazu, a wielkość krystalitów Pt czy Pd zależy od rodzaju prekursora stosowanego w preparatyce. Spreparowane aerozele poddane obróbce termicznej w atmosferze wodoru lub tlenu nie wykazywały zmian struktury TiO_2 i aglomeracji metalu ($Pt-TiO_2$ do 673 K, $Pd-TiO_2$ do 773 K). Badania aktywności katalitycznej wykazały, że katalizator $Pt-TiO_2$, w którego preparatyce stosowano sześciochloroplatynian amonu lub chlorek platyny, charakteryzował się znacznie wyższą aktywnością w uwodornieniu *trans*-stilbenu i benzofenonu od tradycyjnego katalizatora Pt/Al_2O_3 [38]. Katalizator $Pd-TiO_2$ (prekursor Pd – octan palladu(II)) w porównaniu do stosowanego, tradycyjnego katalizatora Pd/TiO_2 wykazywał znacznie wyższą aktywność i selektywność w reakcji uwodornienia 4-metylobenzaldehydu w fazie ciekłej [39].

Weissman ze wsp. [52] stosowali w preparatyce molibdenowo-niklowego katalizatora procesu hydrorafinacji frakcji oleju gazowego aerozele TiO_2 , ZrO_2 , TiO_2-ZrO_2 jako nośniki. Syntezowane przez autorów dwuskładnikowe nośniki różniły się udziałem obu tlenków (stosunek TiO_2 do ZrO_2 równy 100:0; 85:15; 26:74; 0:100). W wyniku badań aktywności stwierdzili, że kata-

lizatory o wysokiej zawartości ZrO_2 są niestabilne w warunkach reakcji, a także wykazują bardzo niską aktywność katalityczną. Katalizatory zawierające wysoki udział tlenku tytanu, aczkolwiek w warunkach reakcji wykazywały pewną niestabilność, to w porównaniu do swoich konwencjonalnych odpowiedników Mo-Ni/TiO₂ i Mo-Ni/Al₂O₃ charakteryzowały się w przeliczeniu na jednostkę powierzchni wyższą aktywnością hydroodsiarczającą i hydroodazotującą.

Omówienie cytowanych prac miało na celu nie tylko przedstawienie aerożeli jako aktywnych katalizatorów różnych przemian chemicznych, lecz także przedstawienie rozmaitych czynników mogących mieć wpływ na ich aktywność katalityczną.

PODSUMOWANIE

Porównanie aktywności i selektywności nieorganicznych aerożeli i tradycyjnych katalizatorów w różnych przemianach chemicznych niejednokrotnie wykazuje, że aerożele mają lepsze właściwości katalityczne. Należy jednak zaznaczyć, że właściwości mechaniczne aerożelu (kruchosc, mała wytrzymałość na ścieranie, zgniatanie) uniemożliwiają ich bezpośrednie stosowanie jako katalizatora procesu prowadzonego w skali wielkolaboratoryjnej czy przemysłowej. Prowadzone są prace mające na celu określenie możliwości preparatyki katalizatorów aerożelowych w formie naniesionej na kształtki ceramiczne lub metalowe (np. pierścienie Raschiga, kulki szklane, monolity) [53, 54]. Drugim czynnikiem ograniczającym zastosowanie katalizatorów aerożelowych w skali przemysłowej jest bardzo wysoki koszt wytwarzania. Jednakowoż szczegółowa znajomość przebiegu i wpływu poszczególnych etapów preparatyki aerożelu na jego właściwości katalityczne poprzez wykorzystanie metod stosowanych podczas jego otrzymywania umożliwi modyfikację tradycyjnych katalizatorów heterogenicznych. Na przykład operacją jednostkową coraz częściej stosowaną w preparatyce nośników i katalizatorów jest reakcja zol-żel.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] a) S. S. Kistler, *Nature*, 1931, **127**, 741 b) S. S. Kistler, *J. Phys. Chem.*, 1932, **36**, 52.
- [2] J. Fricke, [w:] *Aerogels*, J. Fricke red., Springer-Verlag Berlin, 1986, 2.
- [3] M. Gronauer, A. Kadur, J. Fricke, *ibid.*, 167.
- [4] G. A. Nicholson, S. J. Teichner, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1968, **5**, 1906.
- [5] G. Poeltz, *ibid.*, 1968, **5**, 94.
- [6] L. Koch-Miramond, *ibid.*, 1968, **5**, 188.
- [7] I. L. Rasmussen, *Rev. Phys. App.*, 1989, **24**, C4-221.
- [8] J. Fricke red., *Aerogels*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo, 1986
- [9] R. Vacher, J. Phalippou, J. Pellous, T. Voignier red., 2nd Int. Symposium on Aerogels (ISA 2), *Rev. Phys. App.*, 1989, **24**.

- [10] J. Fricke red., *Aerogels – Proc. 3th Int. Symp.*, J. Non-Cryst. Solids, 1992, 145.
- [11] M. A. Aegerter red., *Glasses and Ceramics from Gels*, J. Non-Cryst. Solids, 1990, 121.
- [12] L. Esquivias red., *Advanced Materials from Gels*, J. Non-Cryst. Solids, 1992, 147 & 148.
- [13] R. J. Ayen, P. A. Jacobucci, *Rev. Chem. Eng.*, 1988, 5, 157.
- [14] H. D. Gesser, P. C. Goswami, *Chem. Rev.*, 1989, 89, 765.
- [15] G. M. Pajonk, *App. Cat.*, 1991, 72, 217.
- [16] M. Schneider, A. Baiker, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1995, 37, 515.
- [17] M. A. Cauqui, J. M. Rodriguez-Izquierdo, J. Non-Cryst. Solids, 1992, 147 & 148, 724.
- [18] J. Livage, C. Sanchez, *ibid.*, 1992, 145, 11.
- [19] S. J. Teichner, [w:] *Aerogels*, J. Fricke red., Springer-Verlag, Berlin, 1986, 22.
- [20] J. Zarzycki, T. Woignier, *ibid.*, 42.
- [21] S. Y. Chang, T. A. Ring, J. Non-Cryst. Solids, 1992, 147 & 148, 56.
- [22] H. Vesteghem, T. Jaccon, A. Lacomte, *Rev. Phys. App.*, 1989, 24, C4–59.
- [23] T. Lopez, I. Garcia-Cruz, R. Gomez, *J. Cat.*, 1991, 127, 75.
- [24] M. Nabavi, S. Doeuff, C. Sanchez, J. Livage, J. Non-Cryst. Solids, 1990, 121, 31.
- [25] T. N. M. Bernardis, M. J. C. H. Janssen, M. J. van Bommel, *ibid.*, 1994, 168, 201.
- [26] J. M. Moses, R. J. Willey, S. Rouanet, *ibid.*, 1992, 145, 41.
- [27] M. T. Harris, R. R. Brunson, Ch. H. Byers, *ibid.*, 1990, 121, 397.
- [28] G. M. Pajonk, *Rev. Phys. App.*, 1989, 24, C4–13.
- [29] T. Woignier, J. Phalippou, J. F. Quinson, M. Pauthe, F. Laveissiere, J. Non-Cryst. Solids, 1992, 145, 25.
- [30] C. J. Brinker, K. J. Ward, K. D. Keefer, E. Holupka, P. J. Bray, R. K. Pearson, [w:] *Aerogels*, J. Fricke red., Springer-Verlag, Berlin, 1986, 57.
- [31] M. J. van Bommel, A. B. de Haan, *J. Mater. Sci.*, 1994, 29, 943.
- [32] Y. Mizushima, M. Hori, J. Non-Cryst. Solids, 1994, 167, 1.
- [33] M. Pauthe, J. Phalippou, *Rev. Phys. App.*, 1989, 24, C4–215.
- [34] E. Degn Egeberg, J. Engell, *ibid.*, 1989, 24, C4–23.
- [35] D. Klvana, J. Chaouki, M. Repellin-Lacroix, G. M. Pajonk, *ibid.*, 1989, 24, C4–29.
- [36] G. M. Pajonk, M. Repelin-Lacroix, S. Abouarnadasse, J. Chaouki, D. Klvana, J. Non-Cryst. Solids, 1990, 121, 66.
- [37] J. N. Armor, E. J. Carlson, P. M. Zambri, *App. Cat.*, 1985, 19, 339.
- [38] M. Schneider, D. G. Duff, T. Mallat, M. Wildberger, A. Baiker, *J. Cat.*, 1994, 147, 500.
- [39] M. Schneider, M. Wildberger, M. Maciejewski, D. C. Duff, T. Mallat, A. Baiker, *ibid.*, 1994, 148, 625.
- [40] S. Abouarnadasse, G. M. Pajonk, J. E. Germain, S. J. Teichner, *App. Cat.*, 1984, 9, 119.
- [41] S. Abouarnadasse, G. M. Pajonk, S. J. Teichner, *ibid.*, 1988, 16, 237.
- [42] M. Astier, A. Bertrand, D. Bianchi, A. Chenard, G. E. E. Gardes, G. M. Pajonk, M. B. Taghavi, S. J. Teichner, B. L. Villemin, [w:] *Preparation of Catalysts*, B. Delmon, P. A. Jacobs, G. Poncelet red., Elsevier, Amsterdam, 1976, 315.
- [43] F. Blanchard, B. Pommier, J. P. Reymond, S. J. Teichner, [w:] *Preparation of Catalysts III*, G. Poncelet, G. Grange, P. A. Jacobs red., Elsevier, Amsterdam, 1983, 395.
- [44] a) D. Bianchi, J.-L. Gass, M. Khalfallah, S. J. Teichner, *App. Cat. A*, 1993, 101, 297; b) D. Bianchi, T. Chafik, M. Khalfallah, S. J. Teichner, *ibid.*, 1993, 105, 223; c) D. Bianchi, T. Chafik, M. Khalfallah, S. J. Teichner, *ibid.*, 1994, 112, 57; d) D. Bianchi, T. Chafik, M. Khalfallah, S. J. Teichner, *ibid.*, 1994, 112, 219.
- [45] a) M. Schneider, M. Maciejewski, S. Tschudin, A. Wokaun, A. Baiker, *J. Cat.*, 1994, 149, 326; b) U. Scharf, M. Schneider, A. Baiker, A. Wokaun, *ibid.*, 1994, 149, 344; c) M. Schneider, U. Scharf, A. Wokaun, A. Baiker, *ibid.*, 1994, 150, 284; d) H. Schneider, S. Tschudin, M. Schneider, A. Wokaun, A. Baiker, *ibid.*, 1994, 147, 5; e) J. Engweiler, A. Baiker, *App. Cat. A*, 1994, 120, 187.

- [46] a) S. M. Maurer, E. I. Ko, *J. Cat.*, 1992, **135**, 125; b) J. B. Miller, S. E. Rankin, E. I. Ko, *ibid.*, 1994, **148**, 673.
- [47] M. Lacroix, G. M. Pajonk, S. J. Teichner, [w:] *New Horizons in Catalysis*, T. Seiyasma, K. Tanabe red., Elsevier, Amsterdam, 1981, part A, 279.
- [48] a) Y. Mizushima, M. Hori, *App. Cat. A: General*, 1992, **88**, 137; b) Y. Mizushima, M. Hori, *J. Mater. Sci.*, 1995, **30**, 1551.
- [49] C. Hoang-Van, R. Harivololona, P. Pichat, *Europ-Cat-I*, Montpellier, Sep. 12-17, 1993, *Book of Abstracts*, **2**, 921.
- [50] C. Hoang-Van, B. Pommier, R. Harivololona, P. Pichat, *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, **145**, 250.
- [51] G. Dagan, M. Tomkiewicz, *ibid.*, 1994, **175**, 294.
- [52] J. G. Weissman, E. I. Ko, S. Kaytal, *App. Cat. A: General*, 1993, **94**, 45.
- [53] J. N. Armor, E. J. Carlson, *App. Cat.*, 1985, **19**, 327.
- [54] H. Hirashima, K. Sudoh, *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, **145**, 51.

Praca wpłynęła do Redakcji 26 lipca 1996

**FOTOCHEMIA W PRACACH
DAWNYCH BADACZY POLSKICH
CZEŚĆ I: WIEK DZIEWIĘTNASTY***
**PHOTOCHEMISTRY IN RESEARCHES
OF THE OLD-TIME
POLISH SCIENTISTS
PART I: XIXth CENTURY**

Zdzisław Ruziewicz

ul. Zielonego Dębu 23, 51-621 Wrocław

ABSTRACT

The contributions to photochemistry, published by Polish scientists during the XIXth century, are reviewed. It is presumed that the first photoreduction of chromium(VI) oxide had been performed by Jędrzej Śniadecki, not later than 1800. The merit of Bronisław Radziszewski, as the forerunner of photosubstitutions in aromatic series (in 1868), is pointed out. The achievements of Julian Schramm (photohalogenations), B. Radziszewski (chemiluminescence of organic compounds) and Ernest Bandrowski (crystalloluminescence) in last two decades of the XIXth century are emphasized.

Pierwsza w Polsce obszerna rozprawa, dotycząca w znacznej części problematyki fotochemicznej, wyszła na początku XIX stulecia spod pióra Karola Kortuma (1749–1808) [1]. O życiu i pracach tego utalentowanego badacza, od 1800 r. członka Towarzystwa Warszawskiego Przyjaciół Nauk, pisaliśmy już na łamach „Wiadomości Chemicznych” [2].

Na wstępie rozprawy [1] przytaczał Kortum najważniejsze przykłady znanych podówczas reakcji zachodzących pod wpływem światła. Cytując pochodzące z lat 1781–1785 dzieła de Saussure’a¹ i Ingenhousza² przypomniał przede wszystkim, że światło słoneczne powoduje wydzielanie się tlenu, gdy pada na zielone liście zanurzone w wodzie.

Wspomniał dalej Kortum o wywiązywaniu się tlenu z naświetlanego roztworu wodnego chloru (wody chlorowej), co odkrył był wielki chemik francuski Claude Louis Berthollet (1748–1822) w roku 1785. Zauważmy nawiasem, że Kortum sądził, podobnie jak Berthollet i jak twórca nowoczesnej chemii, Antoine Laurent Lavoisier (1743–1794), iż w doświadczeniu tym światło słoneczne wydziela tlen z rozpuszczonego w wodzie gazu, który miałyby stanowić połączenie kwasu solnego z tlenem; gaz ten nazywał za Lavoisierem *acide muriatique oxygéné*, a po polsku „przekwasem solnym”. Dopiero bowiem w 1810 r. Sir Humphry Davy (1778–1829) wykazał, że ów gaz, który otrzymywano przez działanie kwasu solnego na dwutlenek manganu (braunsztyń, MnO_2), nie stanowi żadnego połączenia tlenowego, lecz jest pierwiastkiem [4]. Wielu chemików nie od razu przekonały argumenty Davy’ego.

Jako dalszy przykład podał Kortum czernienie na świetle chlorku („solanu”) srebra. Zjawisko to, tak ważne dla przyszłego rozwoju fotografii, opisał po raz pierwszy włoski fizyk, Giacomo Battista Beccaria (1716–1781), w 1757 r. ([3], s. 118).

O wywoływanych światłem reakcjach chemicznych pisali na początku XIX w. i inni, współcześni Kortumowi, chemicy polscy, do czego jeszcze powrócimy. Tylko Kortum natomiast omawiał w swej rozprawie, na równi z takimi reakcjami, procesy chemiczne, którym towarzyszy emisja światła, bez znaczącego podwyższenia temperatury reagentów (co wyraźnie Autor podkreślał). Tak więc do kręgu zjawisk fotochemicznych zaliczał Kortum, podobnie jak dzisiejsi autorzy, zjawiska chemiluminescencji, choć oczywiście pojęć „fotochemia” czy „chemiluminescencja”, w owych czasach jeszcze nie znanych, nie używał.

Pisał tedy Kortum w rozprawie [1] o świeceniu towarzyszącym powolnemu utlenianiu fosforu, a także o błędnych ogniach, które obserwował. Zjawi-

¹ Nicolas Théodore de Saussure (1767–1845), chemik i przyrodnik, profesor uniwersytetu w Genewie, autor fundamentalnych prac z fizjologii roślin.

² Jan Ingenhousz (albo Ingen-Housz, 1730–1799), holenderski lekarz i przyrodnik działający w Bredzie, następnie w Wiedniu i Londynie. Uważany za właściwego odkrywcę procesu asymilacji węgla przez rośliny zielone (por. [3], s. 127).

sko to przypisywał spalaniu się, przy udziale powietrza, wytworzonej w przyrodzie mieszaniny gazów, w której główną rolę gra „wodoród fosforyczny”. Zarówno przytoczone w [1] terminy francuskie, jak wzmianki o występowaniu i zapachu tego gazu, nie pozostawiają wątpliwości, że nazywał tak Kortum fosforowodór PH_3 (fosforiak). Pojawianie się błędnych ogni tłumaczone jest i dziś chemiluminescencją towarzyszącą utlenianiu PH_3 , zawierającego prawdopodobnie domieszki siarkowodoru H_2S i wyższych wodorków fosforu (P_2H_4), które powodują samorzutne zapalanie się PH_3 na powietrzu [5, 6]. Dodajmy, że już w 1776 r. Alessandro Volta wiązał zjawisko błędnych ogni z obecnością fosforowodoru, sądząc jednak, że zapalają go iskry elektryczne [7].

Na szczególne jednak podkreślenie zasługuje oryginalny przyczynek Kortuma do poznania zjawisk chemiluminescencji. Stwierdził on mianowicie, że świeżo przecięte korzonki kozłka (*Valeriana officinalis*), wykopane we wczesnym okresie wegetacji rośliny, świecą w miejscach przecięcia [8]. Zjawisko to występowało w temperaturze pokojowej, jedynie przy dostępie powietrza. Nie mając oczywiście możliwości zbadania mechanizmu świecenia, doszedł przecie Kortum do wniosku, że warunkiem jego wystąpienia jest „ciepło, powietrze atmosferyczne bądź jeden z jego składników i chemiczny rozkład oraz nowe połączenie” [8], [tłum. z niem. Z. R.]. Z godną podziwu intuicją upatrywał więc Kortum przyczynę zjawiska w jakiejś reakcji chemicznej z udziałem powietrza. Komunikat [8], przesłany z Warszawy do druku na samym początku XIX stulecia (z datą 6 stycznia 1800 r.), antycypował późniejsze o 80 lat prace B. Radziszewskiego, odkrywcy chemiluminescencji towarzyszącej utlenianiu związków organicznych [9, cyt. 2] (zob. dalej).

Rosnące pod koniec XVIII stulecia zainteresowanie reakcjami chemicznymi wywołanymi światłem, odbiło się — jak nadmieniliśmy — w pismach niejednego z uczonych polskich przełomu XVIII i XIX w. Jeszcze przed 1790 r. mówił w swych wykładach o takich reakcjach Franciszek Scheidt (1759–1807), w latach 1787–1803 profesor Szkoły Głównej Koronnej w Krakowie, jak nazywał się wówczas Uniwersytet Jagielloński [10]. Znakomity biograf Scheidta, Włodzimierz Hubicki (1914–1977), odczytał i opublikował fragmenty jego skryptu *Nauka o naturze* [11]. Znajdujemy w nich wzmianki o wydzielaniu się pod wpływem światła tlenu („powietrza czystego”) z liści zanurzonych w wodzie nasyconej dwutlenkiem węgla („kwasem powietrznym”), a także z tlenku rtęci („merkuryusza kalcynowanego”) i z kwasu „saetrzanego” (tj. azotowego). Fotolizę obu tych związków opisali niewiele lat przed wykładami Scheidta słynni chemicy, współodkrywcy tlenu, Carl Wilhelm Scheele (1742–1786) i Joseph Priestley (1733–1804), konsekwentni zresztą zwolennicy teorii flogistonu (por. np. [13], s. 131–132 i 146).

W 1800 r., w pierwszym wydaniu *Początków chemii...* [12] — książki o wyjątkowym znaczeniu dla rozwoju chemii w Polsce — nie przytaczał Jędrzej Śniadecki (1768–1838) wielu przykładów przemian fotochemicznych. Twierdził

natomiast, powołując się na książkę wybitnego chemika francuskiego A. F. Fourcroy (1755–1809), że światło wywołuje „dekombustę”, tzn. proces odwrotny do spalania, a więc – jak powiedzielibyśmy dzisiaj – działa odtleniająco, czyli redukująco. Stwierdzenie takie, ogólnie oczywiście niesuszne, było prawdziwe w odniesieniu do najczęściej obserwowanych wtedy reakcji fotolizy związków nieorganicznych. Jedna wzmianka o takiej reakcji, zamieszczona w *Początkach...* ([12], § 258), wydaje się interesująca. Pisząc mianowicie o czerwonym „kwasie chromicznym (acidum chromicum)”, niewątpliwie więc o trójtlenku chromu CrO_3 , nadmienia Śniadecki, że związek ten traci część tlenu („kwasorodu”) i przybiera piękny zielony kolor (co świadczy o redukcji do tlenku chromu(III), Cr_2O_3) m.in. przez naświetlanie („mocą światła”, według określenia Autora).

Najdawniejsza wzmianka o fotoredukcji CrO_3 , odnotowana w dzisiejszej literaturze przeglądowej, pochodzi dopiero z 1826 r. [13]. Hubicki stwierdza zaś, że Śniadecki gromadził w swej pracowni m.in. minerały chromu i interesował się chemią tego niedawno (w 1797 r.) odkrytego metalu [14]. Można więc wysunąć przypuszczenie, że jeszcze przed wydaniem w 1800 r. *Początków...* Śniadecki sam przeprowadził po raz pierwszy wspomnianą fotoredukcję. Według monografii [15] fotoredukcja CrO_3 zachodzi bardzo opornie. Otóż w III wydaniu *Początków...* ([16], s. 264) pisze ich Autor o „kwasie chromicznym”, iż „samo światło odkwasza ten kwas bardzo powoli, dając mu naprzód kolor fioletowy, a potem zielony”. Zdanie to przemawia za tym, że Śniadecki opisał tu własne obserwacje.

Zajmował się też Śniadecki w swym podręczniku procesem fotosyntezy. Powołując się głównie na prace Ingenhousza i przyrodnika szwajcarskiego J. Senebiera (1742–1809) pisał, że pod wpływem promieni słonecznych rośliny rozkładają wodę, czerpiąc z niej wodór, oraz „kwas węglowy” (dwutlenek węgla), z którego pobierają węgiel; z obu substratów czerpią część tlenu potrzebną im do wytworzenia substancji odżywczych, a nadmiar jego emitują do otoczenia ([12], s. 336–337). Tak samo przedstawiał Śniadecki przebieg fotosyntezy w słynnym dziele *Teorya jestestw organicznych*, którego I tom ukazał się w 1804 r. [17], i w następnym wydaniu *Podstaw chemii* z roku 1807 [18]³. Podobnie (por. artykuł [19]) pisał o roli światła w fotosyntezie współczesny Śniadeckiemu botanik wileński Stanisław Bonifacy Jundziłł (1761–1847), a także ksiądz Jan Bystrzycki (1772–1835), członek Towarzystwa Warszawskiego Przyjaciół Nauk, w swej edycji podręcznika fizyki ks. Józefa Osińskiego ([20], § 285). Sam Osiński nadmieniał krótko we wcześniejszej rozprawie [21], że promienie słońca są niezbędne do tego, by rośliny rozkładały dwutlenek węgla i wydzielały tlen do atmosfery.

³ Szczegółową analizę poglądów Śniadeckiego na fotosyntezę przeprowadził B. Gomółka [19].

W czasach Śniadeckiego – a nawet jeszcze znacznie później – sądzono, że dwutlenek węgla jest rozkładany bezpośrednio przez światło, a de Saussure doszedł w 1804 r. do wniosku, że tlen wydzielany przez rośliny pochodzi wyłącznie z tego właśnie rozkładu ([22], s. 8). Błędny ten pogląd (w rzeczywistości jedynym źródłem wydzielanego tlenu jest woda ulegająca fotoutlenieniu), który dotrwał zresztą do lat trzydziestych naszego stulecia ([22], s. 100), różnił się nieco, jak widać, od podanego w dziełach Śniadeckiego i Bystrzyckiego. Pogląd de Saussure'a powtórzył natomiast wiernie w swej 7-tomowej *Chemii* ([23], § 1790c) Aleksander hr. Chodkiewicz (1776–1838), najwybitniejszy, obok Śniadeckiego, chemik polski początku XIX w. [24].

Prócz dość obszernych uwag o fotosyntezie ([23], t. I, rozdz. I i t. V, rozdz. III) zamieścił Chodkiewicz w *Chemii* wzmianki o niektórych innych reakcjach powodowanych światłem. Nowocześniejszym jednak ujęciem problematyki fotochemicznej odznacza się III wydanie *Początków chemii...* Śniadeckiego, które ukazało się, tak jak I tom dzieła Chodkiewicza, w 1816 r. [16]. W porównaniu z wydaniem I znajdujemy tam w rozdziale „Światło” więcej przykładów reakcji fotochemicznych. Reakcja zachodząca w naświetlanej wodzie chlorowej jest już prawidłowo objaśniona, jako rozkład wody spowodowany przez chlor; Chodkiewicz, nie uznając nadal istnienia chloru jako pierwiastka, interpretował ją tak samo jak jeszcze Berthollet, a za nim m.in. Kortum (por. uprzednio).

Co ważniejsze, pisał Śniadecki ([16], § 47–49) o doświadczeniach F. W. Herschla⁴ (rok 1800), dowodzących istnienia niewidzialnego promieniowania ciepłego stanowiącego przedłużenie czerwonego krańca słonecznego widma, a więc podczerwieni, oraz o odkryciu przez J. W. Rittera⁵ (1801) i W. H. Wollastona⁶ (1802) promieniowania rozciągającego się poza fioletowym krańcem widma, tj. nadfioletu. Przytaczał wreszcie Śniadecki pionierskie doświadczenia Rittera i Wollastona świadczące, iż wynik reakcji zachodzącej pod wpływem światła może zależeć od jego barwy. Włączenie tych wszystkich informacji do podręcznika świadczy o dalekowzroczności Śniadeckiego, jakby przewidującego kierunki przyszłych badań fotochemicznych.

Dodajmy, że niefortunne uogólnienie wyników nielicznych obserwacji doprowadziło Rittera i Wollastona do fałszywych konkluzji o istnieniu związku między barwą światła a jego oddziaływaniem utleniającym bądź redukującym ([3], rozdz. 15); pisał o tym i Śniadecki (*l. c.*).

Niemal do połowy stulecia ciągnęły się dyskusje, czy promieniowanie ciepłe i nadfioletowe (któremu na ogół przypisywano największą aktywność chemiczną) mają tę samą naturę fizyczną co światło (por. np. [25], rozdz. I). Istota

⁴ Friedrich Wilhelm Herschel (1739–1822), słynny angielski astronom i fizyk niemieckiego pochodzenia.

⁵ Johann Wilhelm Ritter (1776–1810), niemiecki uczoney, jeden z pionierów elektrochemii.

⁶ Wilhelm Hyde Wollaston (1766–1822), wybitny fizyk i chemik angielski, m.in. odkrywca palladu i rodu.

światła pozostawała zresztą na początku XIX w. też niejasna. Obserwacje chemicznych skutków działania promieni słonecznych i efektów świetlnych towarzyszących niektórym reakcjom spowodowały, że ówczesnych koncepcji tłumaczących fizyczne własności światła nie uważali chemicy za wystarczające. W słynnym podręczniku *Traité élémentaire de chimie*, wydanym w 1789 r., zaliczył Lavoisier światło do pierwiastków chemicznych (por. np. [26]). Kortum cytował w rozprawie [1] fragment tej książki, w którym Lavoisier stwierdza, iż światło zdaje się mieć szczególnie duże powinowactwo do tlenu i przyczynia się, wraz z ciepłem, do utrzymania go w stanie gazowym. Podzielając zdanie Lavoisiera, pisał Kortum, że w trakcie niektórych reakcji utleniania (spalania) światło oddziela się od tlenu i dlatego staje się widoczne [1]. Także Śniadecki przyjął w zasadzie pogląd Lavoisiera i wyraził przypuszczenie, że światło jest niezbędne roślinom do tego, by łącząc się z tlenem umożliwiało wydzielanie go w stanie gazowym ([17], przypis; [18]). Jednakże we wcześniejszym nieco tekście ([12], § 36) napisał: „Że światło jest ciałem fizycznym wątpić nie można; ale że jest szczególnym i osobliwym wcale pierwiastkiem, jak wielu dzisiejszych Autorów rozumie, jest mniemanie nie dosyć dowiedzione”. Wątpliwości te doprowadziły później Śniadeckiego do koncepcji „istot promienistych”, do których zaliczył światło, ciepło, elektryczność i magnetyzm ([16], rozdz. IV; p. też [26]). Niektórzy autorzy, jak Bystrzycki, sądzili, że światło i „cieplik” są „dwoma modyfikacjami jednego ciała” ([20], § 48). Chodkiewicz był przeciwnego zdania, podkreślając, iż skutki ich działania są całkiem różne ([23], rozdz. I).

Badania reakcji fotochemicznych zaczęły rozwijać się w Europie od lat siedemdziesiątych XVIII stulecia, kiedy zainteresowali się nimi tacy chemicy, jak Priestley, Scheele, Senebier, Berthollet, nieco później Davy i in. [3, 15]. Były to lata ożywienia umysłowego w Polsce, rozwoju nauk ścisłych i kontaktów naukowych z zagranicą za czasów stanisławowskich. Zdobytcie ówczesnej chemii przenikały do Polski bardzo szybko. Toteż wspomniane tu pisma polskich chemików pierwszego dwudziestolecia XIX w. odbijały wiernie stan wiedzy europejskiej w zakresie fotochemii. Nie zdołano natomiast rozwinąć jeszcze własnych prac badawczych z tego zakresu. Ciekawe, ale urywkowe, obserwacje Kortuma [8] i Jędrzeja Śniadeckiego pozostały odosobnione i rychło zapomniane. Niezbyt wreszcie liczni w początkach XIX stulecia chemicy polscy zajmowali się inną problematyką, w dużej części utylitarną, jak badania analityczne wód i zasobów mineralnych kraju [27]. Rozwijaniu nowej tematyki badawczej nie sprzyjała też ówczesna polityka państw zaborczych. Wystarczy przypomnieć skasowanie na pewien czas (1805–1817) Uniwersytetu we Lwowie, czy okres nowosilcowowskich represji na Uniwersytecie Wileńskim, zanim jeszcze — po powstaniu listopadowym — zostały w ogóle zlikwidowane uczelnie wyższe i polskie stowarzyszenia naukowe w Warszawie i Wilnie. Nic więc dziwnego, że pierwsza oryginalna praca polska, która dotarła na karty historii fotochemii, wyszła nie z gmachów zinstytucjonalizowanej nauki, lecz z prywatnego laboratorium lwowskiego farmaceuty.

Teodor Torosiewicz (1789–1876) ukończył szkołę średnią w rodzinnym Stanisławowie. Był później praktykantem aptekarskim we Lwowie, a w roku 1812 ukończył z bardzo dobrym wynikiem studium farmaceutyczne w Wiedniu. Pracując następnie jako farmaceuta we Lwowie, założył tam w 1819 r. własną aptekę. Urządził w niej dobrze wyposażoną pracownię chemiczną, w której wykonał ponad 50 opublikowanych prac badawczych, głównie z zakresu balneologii (analizy wód mineralnych ówczesnej Galicji), ale także toksykologii, farmakognozji, chemii fizjologicznej i in. Prace te znalazły duże uznanie, którego wyrazem było m.in. nadanie Torosiewiczowi członkostwa kilkunastu towarzystw naukowych, polskich i obcych [28].

W 1836 r. ukazała się praca [29], a nieco rozszerzoną jej wersję [30] przesłał Torosiewicz do druku w niemieckim czasopiśmie farmaceutycznym, w którym zamieścił też uzupełniające ją uwagi [31]. Publikacje te przyniosły stwierdzenie, że wrażliwe na światło preparaty farmaceutyczne i chemikalia można zabezpieczyć, przechowując je w przezroczystych naczyniach ze szkła żółtego, a lepiej jeszcze czerwonego. Udowadniał to Torosiewicz, porównując przebieg zmian, jakich doznawały różne substancje wystawione na działanie światła słonecznego w naczyniach ze szkła białego i żółtego. Do doświadczeń tych wybrał wodę chlorową, eterowy roztwór chlorku żelaza(III) (stosowany w dawnym leczeniu pod nazwą tynktury Bestużewa), olej kostny, roztwór chlorku platyny(IV), PtCl_4 , jodek rtęci(I), Hg_2J_2 zmieszany z tłuszczem i cyjanowodór, HCN. Wpływ białego światła na te substancje, prócz dwóch ostatnich, był odnotowany w literaturze chemicznej już wcześniej [3, 32]. Fotolizę Hg_2J_2 zaobserwował, także w 1836 r., inny jeszcze badacz [33]. Rozkładu HCN na świetle nie badał przed Torosiewiczem, o ile można stwierdzić, nikt.

Przed wszystkim jednak należą publikacje [29–31] do wczesnych doniesień o wpływie barwy światła na reakcje fotolityczne, w tym do kilku zaledwie, w których zwrócono uwagę na działanie barwnych szkieł jako filtrów świetlnych. Wpływ koloru szkła przysłaniającego światło na fotolizę kilku substancji (w tym tynktury Bestużewa) badał przed Torosiewiczem znany fizyk Johann Thomas Seebeck (1770–1831) [34]⁷. W 1811 r. ukazała się praca Seebecka o reakcji wodoru z chlorem w świetle barwnym: pod kloszem ciemnoniebieskim reakcja przebiegała szybko, pod żółto-czerwonym – bardzo powoli ([3], s. 201). Doniósł o tej pracy i „Pamiętnik Magnetyczny Wileński” [35]; autorem notatki sygnowanej literą „L.” był zapewne wydawca „Pamiętnika”, Ignacy L. Lachnicki (1793–1826), z wykształcenia chemik [36]. Także paryski chemik A. Vogel porównywał w 1813 r. oddziaływanie światła przechodzącego przez niebieskie i czerwone szkło na kilka substancji ([3], s. 205). Jednakże dopiero Torosiewicz dostrzegł ogólne znaczenie poczynionych obserwacji, wyciągając

⁷ Rozprawę [34] przesłał Seebeck zaprzyjaźnionemu z nim wielkiemu poecie romantycznemu J. W. Goethemu, który zamieścił ją, jako dodatek, w swym dziele *Zur Farbenlehre*, traktującym o zjawiskach optycznych ([3], s. 198).

z nich konkretne wnioski i formułując użyteczne w praktyce laboratoryjnej zalecenia; podał przy tym wskazówki dotyczące gatunku i jakości szkielek mających chronić światłoczułe substancje. W pracy [31] znajdujemy ponadto wnikliwą, w 1843 r. prekursorską uwagę, iż atmosferyczny tlen działa na wiele substancji tylko przy dostępie światła.

Niemal sto lat po ogłoszeniu pracy [30], wybitny fotochemik austriacki J. M. Eder (1855–1944) nazwał ją „wysoco godną uwagi” (*sehr bemerkenswert*) i streścił dokładnie w monografii [3]. Odnośniki do pracy [30] znalazły się też w kolejnych wydaniach rozpowszechnionego przed 1940 r. monograficznego podręcznika fotochemii [15, 15a].

Odnotujmy przy sposobności skromniejszy przyczynek z zakresu fotochemii, który wyszedł też z pracowni farmaceutycznej, ale tym razem zrusyfikowanego Cesarskiego Uniwersytetu Warszawskiego, już pod koniec XIX stulecia. Bronisław Popiel (1854–1929), pełniący tam dostępne jeszcze dla Polaka obowiązki asystenta [37], zajmował się wpływem światła na trwałość alkoholowych roztworów jodu [38]. Fotolizą takich roztworów interesowali się wówczas i fotochemicy [39]. Wyniki Popiela przeczyły utartym poglądom, jakoby dostęp światła przyspieszał ubywanie jodu z roztworu.

Lata, w których Torosiewicz śledził wpływ barwy światła na procesy fotolityczne, były okresem przełomowym w rozwoju dziewiętnastowiecznej fotochemii. Zapoczątkowane zostały wówczas dwa nowe kierunki badań. Pierwszy z nich stanowiły fotosyntezy związków organicznych, które zainicjował w 1839 r. znakomity chemik francuski Jean-Baptiste Dumas (1800–1884), działając w świetle słonecznym chlorem na kwas octowy i otrzymując tym sposobem kwas trichlorooctowy CCl_3COOH [40]. Zauważmy jednak, że prekursorem fotosyntezy w chemii organicznej był właściwie Faraday, który w 1821 r. przeprowadził fotoaddycję jodu do etylenu ([3], s. 219).

Drugi kierunek rozwoju był związany z odkryciem sposobów uzyskiwania obrazów utrwalonych na światłoczułych warstwach halogenosrebrowych (L. J. M. Daguerre, 1837; W. H. F. Talbot, 1839 – por. np. [3], rozdz. 25 i s. 437). Dostrzeżone natychmiast znaczenie fotografii, wkraczającej we wszelkie dziedziny ludzkiej działalności, spowodowało lawinowy rozwój badań stosowanych związanych z kolejnymi fazami uzyskiwania obrazów fotograficznych. Tylko część tych badań miała wyraźny aspekt fotochemiczny, dość zresztą jednostronny. Dlatego napotkać można opinię, że rozwój fototechniki opóźnił raczej rozwój fotochemii w II połowie XIX w. [15, 15a].

Udziałem Polaków w badaniach fototechnicznych, wykraczających poza tematykę niniejszego artykułu, nie będziemy się zajmowali; zainteresowanych nimi Czytelników odsyłamy do monografii [41]. Jednak dwaj badacze czynni na tym polu, z których pierwszy został tam pominięty, drugi zaś potraktowany marginesowo, zasługują na wzmiankę.

August Freund (1835–1892), przez współczesnego historyka chemii nazwany „jednym z najwybitniejszych polskich organików” ([42], rozdz. 1), zajmował

się w pewnym okresie swego życia fotografią i chemią procesu fotograficznego. O trudno dziś dostępnych publikacjach związanych z tą działalnością Freunda przypomniał ostatnio I. Z. Siemion w pięknym szkicu poświęconym późniejszemu profesorowi lwowskiej Szkoły Politechnicznej i jednemu z pierwszych jej rektorów ([43], s. 9). Publikacje te świadczą, że Freund interesował się przede wszystkim wynalezionym w 1861 r. sposobem uzyskiwania suchych emulsji fotograficznych, w których kryształki halogenku srebra znajdowały się w warstwie kolodium; emulsje takie poprzedziły stosowane dziś powszechnie emulsje żelatynowe. W latach sześćdziesiątych ubiegłego stulecia emulsje kolodionowe były wielokrotnie modyfikowane i ulepszone [3]. Opracowany przez Freunda sposób wytwarzania i stosowania suchych warstw kolodionowych, zawierających chlorek srebra, podał do wiadomości redaktor wiedeńskiego czasopisma „Photographische Correspondenz”, Ludwig Schrank [44]. Do receptury sporządzania tych warstw wprowadził Freund kwas cytrynowy. Schrank wyraża się o Freundzie z rewerencją; z artykułu [44] wynika, iż Freund współpracował z nim, nadsyłając wysokiej jakości obrazy uzyskiwane na emulsjach kolodionowych, które wytwarzał. Publikacje fototechniczne ogłoszone przez samego Freunda (p. [43]) dotyczyły preparatyki chemikaliów stosowanych w metodzie kolodionowej, a szczególnie bawełny kolodionowej, tj. częściowo znitrowanej celulozy.

W historii dziewiętnastowiecznego rozwoju fototechniki poczesne miejsce zajmuje Leon Warnerke (1827–1900), wymieniony np. kilkanaście razy w monografii [3], a określany jako Rosjanin bądź Węgier. Jak ogłosił swego czasu na łamach „Wiadomości Chemicznych” Witold Romer [45], prawdziwe nazwisko Warnerkego brzmiało Władysław Małachowski. Był urodzonym na Litwie Polakiem, jednym z przywódców powstania 1863 r. w Wilnie i na ziemiach dawnej Litwy [46]. Po upadku powstania i nałożeniu ceny na jego głowę, uszedł za granicę i zmienił nazwisko; osiadł i pracował w Anglii. Prócz wartościowych dla fotografii wynalazków miał poważne osiągnięcia w chemii procesu fotograficznego [3, 45]. Z punktu widzenia fotochemii interesująca wydaje się praca o powstawaniu wywoływalnych obrazów utajonych pod wpływem ciśnienia wywieranego na emulsje fotograficzne; Eder podkreśla, że pociągnęła ona za sobą dalsze prace i miała znaczenie przemysłowe ([3], s. 510).

Znacznie wolniej od badań związanych z fotografią rozwijała się fotochemia związków organicznych. Przed rokiem 1850 zajmowano się — przede wszystkim we Francji, w ślad za wspomnianą już pracą Dumasa — chlorowaniem i bromowaniem na świetle związków alifatycznych o małych cząsteczkach, m.in. eterów [47–49]. Pierwszych bodaj fotochlorowań cząsteczek aromatycznych dokonał natomiast znakomity uczony polski Bronisław Radziszewski (1838–1914), gdy jako młody jeszcze chemik był asystentem na uniwersytecie w Louvain. Powstałe wówczas prace Radziszewskiego wspominał niedawno I. Z. Siemion ([43], s. 55–57). Prowadząc rozległe badania pochodnych

kwasy fenyllooctowego, $C_6H_5-CH_2-COOH$, doniósł Radziszewski w 1868 r. o otrzymaniu kwasu fenylodichlorooctowego, $C_6H_5-CCl_2-COOH$, przez działanie suchym chlorem, w bezpośrednim świetle słonecznym, na kwas fenylchlorooctowy, $C_6H_5-CHCl-COOH$, który uzyskiwał w reakcji termicznej [50]. W pracy [51], opublikowanej w 1869 r., stwierdził ponadto, że chlorując na słońcu kwas fenylchlorooctowy otrzymał kwas *p*-chlorofenyllooctowy, $p-Cl-C_6H_4-CH_2-COOH$.

Pierwszą fotochemiczną reakcją związku aromatycznego, jaką odnotowuje źródłowy podręcznik [15, 15a] i jaką wymienia w artykułach [52, 53] współczesny historyk początków fotochemii organicznej, jest fotodimeryzacja antracenu. Przemianę tę zaobserwował w 1867 r. [54], nie identyfikując zresztą powstającego na świetle produktu, niemiecki chemik Julius Fritsche (1808–1871), pracujący od 1834 r. w Rosji. Także przegląd prac referowanych w ówczesnym „Chemisches Central-Blatt” nie pozwala wskazać żadnej innej pracy z zakresu fotochemii połączeń aromatycznych ogłoszonej przed 1868 r. Usprawiedliwione więc wydaje się stwierdzenie, że właśnie Radziszewski zapoczątkował, obok Fritschego, ten ważny dział fotochemii organicznej. Z większą jeszcze pewnością można twierdzić, że Radziszewski był pierwszym chemikiem, który przeprowadził fotohalogenowanie związku aromatycznego. Najdawniejsza reakcja tego typu wymieniona w artykułach [52, 53] została zrealizowana dopiero w r. 1875, przy czym strukturę fotoproduktu otrzymanego wówczas w Getyndze ustalił dopiero później, we Lwowie, J. Schramm [53].

Po objęciu w 1872 r. profesury na Uniwersytecie Lwowskim, Radziszewski nie zajmował się już reakcjami fotochemicznymi. Można jednak przypuszczać, że nie bez wpływu czy zachęty Mistrza, zajęli się nimi niektórzy jego uczniowie. Pierwszym z nich był Bronisław Lachowicz (1856–1903), który w trakcie swej pracy doktorskiej bromował na świetle słonecznym jeden z izomerów dekanu, 2,7-dimetylooktan (por. [55]). Z publikacji [56, 56a] dowiadujemy się, że reakcję tę prowadził zarówno w fazie ciekłej, jak i gazowej; produktów bromowania nie udało się jednak wyodrębnić i zidentyfikować.

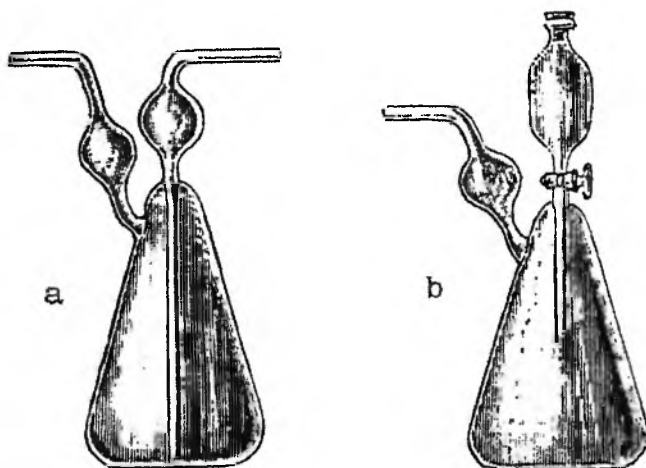
Badaczem, który wslawił się jako jeden z pionierów fotochemii organicznej, był inny uczeń i asystent Radziszewskiego, a później, w latach 1891–1910 profesor Uniwersytetu Jagiellońskiego, Julian Schramm (1852–1926). Jego życiorys i twórczość naukowa zostały niedawno omówione w obszernym szkicu opatrzonym kompletną bibliografią prac ([43], s. 138). Pozwala to skupić naszą uwagę na głównych osiągnięciach Schramma w dziedzinie fotochemii, ich znaczeniu i oddźwięku, jaki wywołały.

W cyklu prac ogłoszonych w latach 1884–1898 przeszedł Schramm wyniki fotobromowania benzenu, kilkunastu ciekłych alkilobenzenów o różnej liczbie nierozgałęzionych bądź rozgałęzionych podstawników alkilowych, wreszcie kilku alkilobenzenów uprzednio podstawionych na drodze termicznej atomem bromu. Prowadził fotochlorowanie niektórych alkilobenzenów porównując przebieg jego z przebiegiem fotobromowania. Porównywał też rezultaty foto-

chemicznego i termicznego bromowania oraz chlorowania rozmaitych alkilobenzenów. Swe wyniki publikował Schramm z reguły równolegle w kilku czasopismach. Wszystkie jednak rezultaty jego badań fotochemicznych można znaleźć w komunikacie [57] i sześciu późniejszych, obszernych rozprawach [58–63].

Systematycznie zebrany i skrupulatnie opacowany materiał doświadczalny pozwolił Schrammowi na dokonanie ważnych uogólnień [61]. Najistotniejsze może być stwierdzenie, że bezpośrednie naświetlanie prowadzi, nawet w niskiej temperaturze, do substytucji bromem atomów wodoru w podstawnikach alkilowych, a nie w pierścieniu alkilobenzenu. W ciemności reakcje bieły w taki sposób – i to nie we wszystkich przypadkach – dopiero w temperaturze wrzenia węglowodoru. Fotobromowanie monoalkilobenzenu o łańcuchu normalnym powoduje kolejne zastępowanie przez atomy bromu atomów wodoru przy węglu związanym bezpośrednio z pierścieniem; np. bromowanie w silnym świetle etylobenzenu ($C_6H_5-CH_2-CH_3$) daje naprzód 1-bromo-1-fenyletan ($C_6H_5-CHBr-CH_3$), a przy dalszym bromowaniu powstaje 1,1-dibromo-1-fenyletan $C_6H_5-CBr_2-CH_3$ [58, 61]. Wyniki bromowania pochodnych benzenu o rozgałęzionych podstawnikach alkilowych albo o kilku podstawnikach nie prowadziły do tak prostych i ogólnych wniosków, jednakże przyniosły ciekawe spostrzeżenia dotyczące np. wpływu położenia podstawników na szybkość substytucji bromem (por. też [43], s. 145–150).

Prace Schramma wzbudziły natychmiastowe zainteresowanie i stymulowały badania innych autorów w Europie (np. [64]). Spektakularnym tego następstwem było podjęcie przez berlińską wytwórnię aparatury naukowej produkcji szklanych kolb używanych przez Schramma do chlorowania (rys. 1a)



Rys. 1. Kolby szklane J. Schramma do fotochlorowania (a) i fotobromowania (b) w świetle słonecznym, produkowane przez firmę Max Kaehler a. Martini w Berlinie (wg [65])

i bromowania (rys. 1b) w świetle słonecznym [65]. Z pisma Radziszewskiego [66] dowiadujemy się, że już przed 1889 r. wyniki Schramma widniały w encyklopedycznych podręcznikach chemii organicznej F. Beilsteina oraz H. E. Roscoego i C. Schorlemmera. Radziszewski stwierdzał też (*l. c.*), że wyniki te „nawet znalazły zastosowanie w przemyśle chemicznym”. Ówczesne zastosowania miały zapewne małą skalę, ale faktem jest, że Schramm pierwszy przewidział potencjalne znaczenie przemysłowe reakcji fotohalogenowania [58], co podkreślił po stu latach obcy chemik i historyk nauki [52, 53]. W monograficznym podręczniku fotochemii [15a] prace Schramma były przytaczane jeszcze w latach trzydziestych naszego stulecia.

Uwagę biografów Schramma [43, 67] nie bez racji przyciągała praca [60]. Podkreśliśmy, że jest to pierwsza fotochemiczna praca polska o profilu fizykochemicznym. Współautorem jej był Ignacy Zakrzewski (1861–1932), w latach 1894–1920 profesor fizyki doświadczalnej Uniwersytetu Lwowskiego. Badacze mierzyli dla różnych barw działającego światła czas, po jakim przebiegała do końca fotoreakcja wybranych alkilobenzenów z bromem. W tym celu rozszczepiali za pomocą pryzmatu światło słoneczne i naświetlali jednakowe porcje zmieszanych substratów wąskimi wycinkami widma. Wyniki miały charakter półilościowy, ponieważ nie uwzględniano wpływu zmniejszania się dyspersji widma pryzmatycznego w stronę czerwieni ani też wpływu rosnącej wraz z długością fali mocy promieniowania docierającego do próbek. Nie przeszkodziło to wyciągnięciu z pomiarów wniosku, że reakcję powoduje jedynie promieniowanie absorbowane przez brom, którego cząsteczki osiągają, dzięki temu, „labilny stan”, umożliwiającą reakcję. Jak podkreślił W. Jakób [67], była to bardzo trafna interpretacja reakcji fotochemicznej wówczas, gdy o strukturze elektronowej i stanach energetycznych cząsteczek nic jeszcze nie wiadano. Nieco już wcześniej pisał w podobny sposób o działaniu światła na brom L. Pebal⁸ [68]. Ani on, ani Schramm nie zwrócili jednak uwagi na pracę [69] zawierającą sugestię, że absorpcja światła przez brom powoduje rozpad cząsteczki Br₂ ma atomy.

Stwierdzanie w roku 1887, że pewną fotoreakcję powoduje wyłącznie światło absorbowane przez jeden z substratów, mogłoby się wydawać na pozór zbyteczne. Wszak niemal 70 lat wcześniej młody Kurlandczyk, Theodor von Grotthuss (1785–1822), stwierdził, że odbarwienie, czy ogólniej – jakieś zmiany, badanej substancji może spowodować tylko światło o barwie dopełniającej do jej barwy [70]. To pierwsze sformułowanie prawa mówiącego, iż fotochemiczne przemiany wywołuje jedynie światło absorbowane przez substraty, zostało przez współczesnych przeoczone czy zapomniane; odkrył je ponownie znakomity fotochemik amerykański John Wiliam Draper (1811–1882) w 1841 r. (por. np. [3], s. 214). Śledząc jednak piśmiennictwo fotochemiczne łatwo dostrzec, że

⁸ Leopold v. Pebal (1826–1887), wybitny chemik austriacki, w latach 1857–1864 profesor uniwersytetu we Lwowie, następnie w Grazu (por. [43], s. 10).

prawie do końca XIX stulecia rzadko zwracano uwagę na widma absorpcyjne reagentów. Pokutował wciąż pogląd, iż chemicznie aktywne jest, ze swej natury, promieniowanie krótkofalowe. Przez całe niemal życie musiał Draper zwalczać to przekonanie w dalszych rozprawach (np. [71]). Tak więc stwierdzenie Schramma i Zakrzewskiego miało aktualną jeszcze wymowę.

Zawarte w pracach Schramma jednoznaczne dowody na to, że reakcje fotochemicznego bromowania będą specyficznie i prowadzą niekiedy do produktów innych niż reakcje termiczne – nawet prowadzone w temperaturze wrzenia alkilobenzenu [61] – były ważne i z ogólniejszego punktu widzenia. Jeszcze bowiem pod koniec XIX w. jeden z najwybitniejszych i najbardziej wpływowych chemików stulecia, Marcelin Berthelot (1827–1907), utrzymywał, jakoby rola światła w fotochemicznych procesach sprowadzała się do zapoczątkowania zwykłych reakcji egzotermicznych [72]. W związku z tym istotne, może przeoczone, znaczenie miały też doświadczenia Schramma i Zakrzewskiego, które pokazały, że podwyższenie temperatury o kilkadziesiąt stopni nie zmieniało praktycznie szybkości fotoreakcji badanych w pracy [60]. Wskazywało to bowiem na zasadniczą ich odmienność od reakcji biegnących bez udziału światła.

Na marginesie prac Schramma zauważmy, że do końca XIX w. Słońce stanowiło praktycznie jedyne źródło światła używane przez fotochemików. Schramm wykorzystywał z rzadka także świecenie spalanego magnezu [58]. W pracy [60] autorzy zastosowali wzorem Drapera [73] heliostat, tj. urządzenie wyposażone w zwierciadło poruszane mechanizmem zegarowym i utrzymujące dzięki temu obraz Słońca stale w tym samym miejscu; zapewniało to stabilne warunki padania wiązki światła na rozszczepiający pryzmat, przez cały czas ekspozycji (do kilkudziesięciu minut).

Skupianie promieniowania słonecznego na układzie reagującym stosowali jeszcze alchemicy [53]. Niemniej notatkę [74] na ten temat ogłosił w 1890 r. Julian Wilhelm Brühl (1850–1911). Ten wybitny uczony urodzony w Warszawie, w latach 1879–1884 profesor Szkoły Politechnicznej we Lwowie, pracował potem w Heidelbergu (p. [43], s. 160). Brühl umieszczał retortę zawierającą substraty reakcji w ognisku dużego wklęsłego zwierciadła; w swej nocie uzasadniał wyższość zwierciadeł nad zbierającymi soczewkami, które pochłaniają część promieniowania. Można jednak sądzić, że syntezując w ten sposób dietylocynk z jodku etylu i cynku (*l. c.*), wykorzystywał w większym stopniu promieniowanie cieplne Słońca niż absorbowany przez jodek etylu nadfiolet.

Wyniki Schramma zachęcały innych chemików lwowskich do prób fotobromowania. Pierwszym bodaj z nich był, z końcem XIX w., Stefan Niementowski (1866–1925), od 1892 r. profesor lwowskiej Szkoły Politechnicznej. Stwierdził on, że produkty fotobromowania 2,4-dimetylobenzimidazolu nie różniły się od otrzymanych przez bromowanie bez dostępu światła [75, 75a].

Zanim jeszcze współpracownicy Radziszewskiego zaczęli badać we Lwowie reakcje fotosubstytucji, Bolesław Herman Fudakowski (1834–1878) zainteresował się w Warszawie procesami fotoutleniania.

Fudakowski studiował początkowo medycynę na uniwersytecie w Dorpacie (dzisiejszym Tartu). Po uzyskaniu tam w 1859 r. doktoratu spędził dwa lata w pracowniach czołowych uczonych europejskich uprawiających fizjologię i chemię fizjologiczną. W 1864 r. został mianowany docentem fizjologii w otwartej właśnie (1862) Szkole Głównej Warszawskiej, jedynym, po wieloletniej przerwie, polskim uniwersytecie na obszarze zaboru rosyjskiego. Przeszedłszy jeszcze specjalizację w zakresie chemii fizjologicznej u słynnego uczonego E. F. E. Hoppe-Seylera (1825–1895), działającego wówczas w Tybindze, zorganizował Fudakowski w Szkole Głównej pracownię chemii lekarskiej i wykładał od 1865 r. ten przedmiot. Gdy w 1869 r. Szkoła Główna została przekształcona w rosyjski Cesarski Uniwersytet Warszawski, Fudakowski pozostał w nim docentem przy katedrze chemii lekarskiej [76–78]. W tym okresie opublikował m.in. prace [79–81].

W pracach tych stwierdził doświadczalnie, że w handlowej benzynie stykającej się z tlenem powietrza powstają pod wpływem światła słonecznego substancje utleniające, dające się wykryć także w parach naświetlanej benzyny. Po dłuższym naświetlaniu, przy stałym dopływie powietrza, benzyna wykazywała odczyn kwaśny. Utleniające substancje powstawały również pod wpływem światła w benzenie i lekkiej frakcji olejów pogazowych. W pracy [79] donosił Autor ponadto, że utleniające substancje wytwarzają się na słońcu i powietrzu z olejków eterycznych wydzielanych przez niektóre pachnące rośliny.

Obserwacje swoje interpretował Fudakowski w duchu poglądów rozwiniętych w dziesięcioleciu 1858–1867 przez Christiana F. Schönbeina (1799–1868). Ten płodny chemik, profesor uniwersytetu w Bazylei, był m.in. odkrywcą ozonu [82], ale nie akceptował wczesnych prac, w których sugerowano już, że stanowią go cząsteczki O_3 [83]. Wysunął natomiast w pracy [84] koncepcję istnienia dwóch „aktywnych form” tlenu, naładowanych odpowiednio dodatnio i ujemnie, których ładunki w zwykłym tlenie znoszą się, a które nazwał „antozonem” i „ozonem” [85]. Różne substancje organiczne, np. terpeny, miałyby zdolność aktywowania tlenu przez „autooksydację”, tj. selektywne przyłączenie „antozonu” bądź „ozonu”, który następnie przekazuje łatwo innym substancjom, działając tym samym jako utleniacz, w dodatku do utleniającego działania pozostałej „formy aktywnej”. Zaproponowane przez Schönbeina standardowe reakcje utleniania (jonów jodkowych, indyga, żywicy gwaajakowej i in.) służyły do wykrywania „aktywnego tlenu” także Fudakowskiemu [79–81]; utleniające działanie benzyny stojącej dłużej czas na powietrzu i świetle zauważył on po raz pierwszy dzięki charakterystycznym zmianom widm absorpcyjnych rozpuszczonych w niej barwników żółci i moczu, które badał w swym laboratorium [79, 81].

Rolę światła w procesach „autooksydacji” substancji organicznych podkreślał już, w jednej ze swych ostatnich prac, Schönbein [86], tylko mimochodem wspominając w tym kontekście o nafcie i benzeniu. Równoległe z Fudakowskim natomiast zajął się wpływem światła i tlenu na oleje mineralne niemiecki chemik polskiego zapewne — jak wskazuje nazwisko — pochodze-

nia, L. Grotowski [87, 88]. Był on, jak Fudakowski i wielu im współczesnych, zwolennikiem koncepcji Schönbeina, pod wpływem którego nawet chemik tej miary, co J. H. van't Hoff (1852–1911) przypuszczał pod koniec XIX w., że w procesach utleniania biorą udział przeciwnie naładowane atomy powstające z cząsteczki O_2 [89].

Wyniki Fudakowskiego przytaczał, już w XX stuleciu, wybitny chemik i technolog niemiecki C. Engler (1842–1925) w znanej monografii chemii ropy naftowej [90]. W związku z fotoutlenianiem wspomniany jest Fudakowski także w monografii [15, 15a]. Jednakże Engler, na podstawie swych badań podsumowanych w [91], interpretował obserwacje Fudakowskiego i mechanizm „autooksydacji” już całkiem inaczej. Pochłanianie tlenu przez benzynę, oleje itp. wiązał z obecnością w nich jakichś związków nienasyconych (A) i przyłączaniem się cząsteczek tlenu do wiązań podwójnych, z wytworzeniem połączeń nadtlenkowych mogących utleniać z kolei inną substancję (B):



Jeśli $B = H_2O$, to powstawać mógł nadtlenek wodoru, który Fudakowski wykrywał ekstrahując naświetloną benzynę wodą [80, 81]. Powietrze nad benzyną mogły „ozonizować” lotne połączenia nadtlenkowe [90].

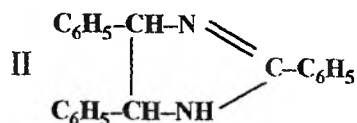
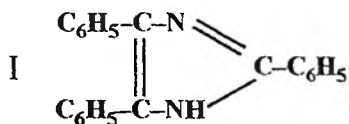
Engler sądził, że światło wspomaga rozkład nadtlenków AO_2 [91]. W myśl dzisiejszych poglądów należałoby uzupełnić schemat Englera początkowymi etapami obejmującymi wzbudzenie światłem cząsteczki odpowiedniego sensybilizatora, przejście jej w stan trypletowy, wreszcie przekazanie energii cząsteczce tlenu z powietrza (3O_2) i wzbudzenie jej tą drogą do stanu singletowego, 1O_2 [92–94]. Najprawdopodobniej dopiero przy udziale tak wytworzonego singletowego tlenu zachodziły omawiane reakcje utleniania⁹. W handlowej benzynie z II połowy XIX w. nie brakowało bez wątpienia ani substancji mogących sensybilizować wzbudzenie cząsteczek tlenu, ani takich, które cząsteczki 1O_2 mogły utleniać (np. pochodne furanu, tiofenu, węglowodory aromatyczne i in.). Typowe składniki olejków eterycznych, o których pisał Fudakowski w artykule [79], należące do terpenów, też ulegają łatwo utlenieniu przez 1O_2 , tworząc różne połączenia nadtlenkowe; sensybilizatorami mogły tu być niektóre substancje zawarte w roślinach, choćby chlorofil [93, 94].

Idąc dalej śladem dziewiętnastowiecznych badaczy polskich, którzy zapisali się w dziejach fotochemii, musimy wrócić raz jeszcze do Lwowa. Wprawdzie Radziszewski pozostawił tam syntezę fotochemiczne swoim uczniom, ale sam zapoczątkował nowy rozdział fotochemii. Wykrył mianowicie, i jako pierwszy badał, chemiluminescencję związków organicznych w ciekłych roztworach. Prace Radziszewskiego poświęcone temu zjawisku były w większości kilkakrotnie już omawiane w polskim piśmiennictwie chemicznym ostatnich dzie-

⁹ Sugestię tę, wysuniętą w rozmowie o pracach Fudakowskiego, zawdzięcza autor Panu Profesorowi Zbigniewowi R. Grabowskiemu.

sięcioleci [95–98]. Przypomnimy więc tylko krótko treść tych prac, podkreślając pewne ich aspekty i następstwa.

W styczniu 1877 r. doniósł Radziszewski o świeceniu, jakie towarzyszy działaniu tlenu powietrza na alkaliczne roztwory alkoholowe lofiny (2,4,5-trifenyloimidazolu, I), amaryny (2,4,5-trifenylo-4,5-dihydroimidazolu, II) i hydrobenzamidu [99].



Ten ostatni dawał efekt bardzo słaby, lofina natomiast pozostawała z górą ćwierć wieku najsilniejszym emiterem chemiluminescencyjnym jaki znano. W następnych pracach Radziszewskiego lista substancji wykazujących w podobnych warunkach świecenie (które nazywał „fosforescencją” – termin „chemiluminescencja” jeszcze nie istniał) została powiększona o formaldehyd, polimery aldehydu octowego, glukozę, produkty działania amoniaku na różne aldehydy [100, 100a], następnie zaś o węglowodory terpenowe i olejki eteryczne, benzen i alkilobenzeny, niektóre oleje i nienasycone kwasy tłuszczowe, wyższe alkohole alifatyczne i aromatyczne, kwasy cholowe i lecytynę [101, 101a]. Ogrzanie cieczy albo dodanie wody utlenionej wzmacniało niekiedy chemiluminescencję.

Bogaty materiał doświadczalny doprowadził Radziszewskiego do ogólnego wniosku, że „różne ciała organiczne świecą wówczas, gdy w reakcji alkalicznej łączą się chemicznie z czynnym tlenem” [101a]. Wprawdzie wiadomo dziś, że chemiluminescencja organicznych substancji może być nie tylko wynikiem utleniania ich za pomocą tlenu, ale reakcje chemiluminescencyjne tego właśnie typu są najbardziej rozpowszechnione.

Przez „tlen czynny” rozumiał Radziszewski tlen atomowy. Sądził, że powstaje on w procesach „autooksydacji” rozumianej w sensie zbliżonym do poglądów Schönbeina i Fudakowskiego (por. wcześniej), na którego pracę [81] powoływał się w rozprawie [101, 101a]. Zgodnie z tym uważał, że ciekłe węglowodory aromatyczne i terpenowe, także np. oleje, zawierają „czynny tlen”, który wytwarza się w nich przy zetknięciu z powietrzem, pod wpływem światła słonecznego; po zalkalizowaniu i ogrzaniu takich cieczy pojawia się świecenie. Według klasyfikacji podanej w ostatniej publikacji Radziszewskiego o chemiluminescencji [102], wymienione ciecze tworzą pierwszą grupę zdolnych do niej substancji.

Drugą grupę emiterów chemiluminescencyjnych wyróżnionych w pracy [102] stanowiły „aldehydy bądź takie ciała, które pod wpływem zasad odtworzą aldehydy” [tłum. z niem. Z. R.]. Radziszewski sądził, że podczas reakcji dysproporcjonowania aldehydów biegnącej w alkoholowych roztworach wodorotlenku potasu (reakcja Canizzaro – por. np. [103]) powstają

prześciowo cząsteczki wodoru H_2 , które reagują z tlenem powietrza, wytwarzając tlen atomowy. Emisja światła następowałaby w trakcie utleniania nim cząsteczek aldehydu [102, 100]. W pracy [104], dostępnej nam tylko w postaci streszczenia, zajmował się Radziszewski powstawaniem „aktywnego tlenu” w napowietrzanych, alkalicznych roztworach lofiny.

Chemizm procesów prowadzących do chemiluminescencji jest, jak obecnie wiemy, inny, niż to przyjmował Radziszewski, w wielu zresztą przypadkach nie do końca wyjaśniony. Należy jednak podziwiać bystrość i intuicję, z jaką Radziszewski uchwycił w swej klasyfikacji główne – w świetle dzisiejszych poglądów – źródła widzialnej chemiluminescencji organicznych substancji. Świecenie niektórych przynajmniej cieczy pierwszej grupy można przypisać powstawaniu cząsteczek singletowego tlenu 1O_2 (por. uprzednio); tworzą one dimery, które w trakcie dezaktywacji rozpadają się i emitują widzialne promieniowanie albo też przekazują energię innym zdolnym do emisji cząsteczkom [105]. Z kolei wzbudzenia elektronowe zlokalizowane w obrębie grup karbonylowych $C=O$, obecnych m.in. w każdym aldehydzie, są bardzo często odpowiedzialne za chemiluminescencję towarzyszącą reakcjom związków organicznych.

Jednakże Radziszewski nie mógł jeszcze nic wiedzieć o wzbudzonych stanach elektronowych. Badane świecenie próbował interpretować jako promieniowanie temperaturowe nielicznych cząsteczek o energii kinetycznej znacznie wyższej od średniej energii cząsteczek w cieczy [101]. Niefortunna ta hipoteza, której uzasadnienia szukał w maxwellovskim rozkładzie energii cząsteczek gazu, była rychło poddana krytyce [106], ale innej hipotezy wówczas nie wysunęto. Na właściwe objaśnienie trzeba było czekać jeszcze ponad pół wieku.

Osiągnięcia Radziszewskiego omawiano w przeglądach dotyczących chemiluminescencji i pokrewnych zjawisk już od początku naszego stulecia (np. [106, 107]). W drugiej zaś jego połowie współczesny badacz amerykański F. N. Harvey nie tylko cytuje w książce [108] prace Radziszewskiego i streszcza ich wyniki, ale stwierdza *explicite*, że może on być uznany za twórcę podstaw wiedzy o chemiluminescencji w roztworach. Przypomina Harvey m.in., iż Radziszewski zbadał po raz pierwszy (w pracy [101]) widmo chemiluminescencji organicznego związku, a to utlenianej lofiny.

Ważniejsze jeszcze, że w XX w. wyniki Radziszewskiego były nadal na całym świecie cytowane, jako punkt wyjścia badań, które można uważać za rozwinięcie jego prac. Dla przykładu wskażemy pracę biochemików francuskich [109], pracę hinduskich autorów o widmie chemiluminescencji amaryny [110], publikacje badaczy japońskich [111] i amerykańskich [112] o mechanizmie chemiluminescencji lofiny. Zaproponowany w tej ostatniej pracy mechanizm potwierdza zasadnicze tezy Radziszewskiego o kluczowej roli tlenu i środowiska alkalicznego w wytworzeniu emitującego związku, jak również o obecności w nim grup karbonylowych.

Bronisław Radziszewski był także pierwszym polskim badaczem bioluminescencji, tj. chemiluminescencji towarzyszącej procesom chemicznym, z reguły

utleniania, w organizmach żywych. Już w rozprawie [101] poświęcił wiele miejsca zjawiskom świecenia zachodzącym *in vivo*, wyrażając przekonanie, że mają one źródło w przemianach analogicznych do tych, jakie prowadzą do świecenia w trakcie reakcji *in vitro*. Wskazywał, że żywe komórki zawierają wiele substancji, których chemiluminescencję uprzednio opisał. Stwierdził też doświadczalnie, iż zasady organiczne występujące w organizmach żywych, jak cholina, mogą z powodzeniem zastępować w reakcjach chemiluminescencyjnych wodorotlenek potasu alkalizujący środowisko, a tym samym umożliwiają przebieg tych reakcji *in vivo*.

Z późniejszej pracy [102] dowiadujemy się, że w 1881 r., podczas pobytu w Neapolu, uzyskał Radziszewski do badań kilkaset egzemplarzy meduz *Pelagia noctiluca* oraz żebroplawów *Beroe ovata*. Wyekstrahował z meduz oleisty, żółtawy tłuszcz, który zadany zasadą i wstrząsany na powietrzu świecił podobnie jak żywe, drażnione meduzy. Wykrywał też, metodami zalecanymi przez Schönbeina (por. wcześniej), obecność „aktywnego tlenu” w bezpośrednim sąsiedztwie świecących organizmów.

Zawarte w pracy [102] studia Radziszewskiego z zakresu bioluminescencji zostały przeoczone w polskiej literaturze przeglądowej związanej z chemią i bioluminescencją. Omawia je jednak Harvey w monografii [108]. Zwraca on uwagę, że badania Radziszewskiego, referowane pod koniec XIX w. w niemieckich artykułach i podręcznikach z dziedziny fizjologii, wywarły duży wpływ na późniejsze poglądy dotyczące bioluminescencji.

Jest rzeczą poniekąd osobliwą, że spośród licznych uczniów Radziszewskiego, którzy wstąpili na drogę naukową, żaden nie zajmował się chemiluminescencją związków organicznych. Jedynie wspomniany już B. Lachowicz wykrył, przy okazji innych badań, chemiluminescencję 9,10-fenantrochinonu [113]. Można jednak przypuszczać, że prace Radziszewskiego wzbudziły zainteresowanie jednego z jego byłych współpracowników krystaloluminescencją, tj. świeceniem towarzyszącym krystalizacji rozpuszczonych substancji. Współpracownikiem tym był Ernest Tytus Bandrowski (1853–1920), którego życiorys podany jest w niedawnym szkicu o reakcji imiennej Bandrowskiego ([42], s. 41).

Bandrowski ukończył studia chemiczne na Uniwersytecie Lwowskim i doktoryzował się w 1874 r. u Radziszewskiego, a po powrocie z dalszych studiów za granicą był w latach 1877–1879 jego asystentem. Właśnie wtedy Radziszewski rozwijał badania chemiluminescencji. Gdy jesienią 1894 r. Bandrowski przedstawiał krakowskiej Akademii Umiejętności swój pierwszy komunikat o krystaloluminescencji [114], był już jej członkiem-korespondentem i – od roku 1879 – profesorem ówczesnej Akademii Techniczno-Przemysłowej w Krakowie. Godności te były wyrazem uznania dla jego osiągnięć na polu chemii organicznej, którą uprawiał i w późniejszych latach. Krystaloluminescencją nieorganicznych soli zajmował się przez krótki czas, publikując na ten temat prace [114–118]. Szczególnie dwie z nich, [115] i [116], ogłoszone

w czołowym wówczas czasopiśmie fizykochemicznym, przyniosły mu międzynarodowy rozgłos i weszły na karty historii nauki [108].

Pierwsze doniesienia o świeceniu pojawiającym się w trakcie krystalizacji niektórych soli pochodzą z końca XVIII w. [106, 119]; jedno z nich cytował m.in. Kortum w rozprawie [1]. Badania jasnego świecenia towarzyszącego krystalizacji arseniku (As_2O_3), rozpuszczanego w roztworach kwasu solnego (HCl) [120], oraz siarczanu potasu (K_2SO_4) z wodnych roztworów zawierających też siarczan sodu (Na_2SO_4) [121], doprowadziły później berlińskiego chemika H. Rosego (1795–1864) do wniosku, że krystaloluminescencję powoduje przemiana szklistej odmiany rozpuszczanego ciała w wypadającą z roztworu odmianę krystaliczną. Pogląd ten, utrzymujący się kilkadziesiąt lat, obalili dopiero Bandrowski, śledząc w licznych doświadczeniach świecenie podczas krystalizacji wymienionych substancji [116, 118]. Późniejsi badacze potwierdzili obserwacje Bandrowskiego, odrzucając w ślad za nim hipotezę Rosego [106, 119, 122–124]. Kontrowersje wzbudziła natomiast proponowana przez Bandrowskiego interpretacja świecenia. Obserwacje natężenia emisji w zależności od składu krystalizujących roztworów doprowadziły go mianowicie do wniosku, że jest ona właściwie chemiluminescencją związaną w pierwszym przypadku z reakcją $\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightleftharpoons 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{AsCl}_3$, w drugim zaś – z tworzeniem wypadającej z roztworów soli podwójnej $2\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$. Ten punkt widzenia podzielił później jeden z badaczy amerykańskich [124], natomiast inni [106, 122, 123] utożsamiali krystaloluminescencję As_2O_3 i K_2SO_4 z tryboluminescencją, tj. świeceniem wywołanym pękaniem kryształów pod wpływem mechanicznych naprężeń. Wytwarzają się one m.in. w narastającej masie krystalicznej, w trakcie szybkiej krystalizacji [106, 125]. Na odsłaniających się wskutek pęknięcia powierzchniach powstają ładunki elektryczne obu znaków, a ich rekombinacja, połączona z przebiciami elektrycznymi ośrodka, powoduje efekty świetlne; najczęściej – ale nie wyłącznie – wykazują tryboluminescencję kryształy piezoelektryczne (pozbawione środka symetrii) [126]. Za takim mechanizmem świecenia obserwowanego podczas krystalizacji As_2O_3 i siarczanu potasowo-sodowego przemawiałby jego opis podany przez Bandrowskiego [116], a także stosunkowo niedawny rezultat badania krystaloluminescencji glazerytu, $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ [125].

Inny jest jednak, według wszelkich danych, mechanizm odkrytej i opisanej po raz pierwszy przez Bandrowskiego krystaloluminescencji chlorków sodu (NaCl) i potasu (KCl) [114, 115], tudzież bromku potasu, KBr [115, 116]. Zadanie nasyconych roztworów tych soli roztworem HCl (w przypadku KBr roztworem bromowodoru) albo etanolem powoduje – przy doborze odpowiednich warunków – szybkie wytrącanie kryształków soli, czemu towarzyszy silne świecenie. Bandrowski wiązał je z cofnięciem dysocjacji i rekombinacją jonów; tworzenie się cząsteczek winno poprzedzać, jak sądził, powstawanie zarodków krystalicznych. Zgodnie z tym poglądem krystaloluminescencja NaCl i podobnych soli byłaby w istocie rzeczą też chemiluminescencją. (Za-

uważmy nawiasem, że prace [114, 115] ukazały się niedługo po ogłoszeniu przez S. Arrheniusa teorii dysocjacji elektrolitycznej.)

Hipoteza Bandrowskiego została wkrótce skrytykowana [106, 107], choć np. w USA była podtrzymywana i znacznie później [127]. Wybitny mineralog polski, Feliks Kreutz (1844–1910) wyraził przypuszczenie, że świecenie towarzyszące krystalizacji NaCl jest spowodowane powstawaniem hydratu $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [128]. W odpowiedzi Bandrowski wskazał przykłady soli wykazujących krystaloluminescencję, ale nie tworzących hydratów, i takich, które je tworzą, ale nie świecą w trakcie krystalizacji. Jednocześnie zastąpił swą pierwotną hipotezę oględniejszym przypuszczeniem, że przyczyną świecenia są zmiany konstytucyjne roztworu wywoływane procesami rozpuszczania i krystalizacji [117, 117a].

Do pracy Bandrowskiego [115] nawiązał w nocie [129] francuski badacz C. Racz rozpoczynając w latach II wojny światowej serię publikacji na temat krystaloluminescencji NaCl. Wzbudzenie jej następuje, według Racza, na koszt energii wyzwalającej się przy powstawaniu zarodków krystalicznych i powodującej chwilowe przenoszenie ładunku elektronowego z jonów Cl^- na jony Na^+ [130]; przypominałoby to nieco pierwotną hipotezę Bandrowskiego. Według współczesnych badaczy, nadal cytujących pracę polskiego uczonego [115], energia, wyzwalana w trakcie przekształcania się bezpostaciowych mikroasocjacji w krystaliczne zarodki, wzbudza śladowe domieszki jonów ciężkich metali, zawarte w NaCl [126, 131, 132].

Bandrowski był też pierwszym polskim badaczem, który opisał świecenie towarzyszące niekiedy rozpuszczaniu kryształów. Było ono odkryte i nazwane lioluminescencją zaledwie rok wcześniej [133]. W pracy [117] znajdujemy mianowicie zapomniane potem doniesienie o lioluminescencji fluorku sodu, NaF. Cytowane dziś w monografii [134] obserwacje lioluminescencji tej soli zostały dokonane 80 lat później.

Na koniec XIX w. przypada jeszcze kilka not z pogranicza fotochemii, pióra Bronisława Pawlewskiego (1852–1917), podówczas profesora technologii chemicznej w lwowskiej Szkole Politechnicznej. Pawlewski, który uprawiał najróżniejsze działy chemii ([42], s. 63), interesował się też fluorescencją barwników. Polemizował z niemieckim organikiem Richardem E. Meyerem (1846–1926) na temat zależności fluorescencji organicznych związków od ich budowy oraz w sprawie własnych syntez fluoryzujących barwników [135–139]. W doniesieniu [140] opisał wpływ około dwudziestu rozpuszczalników, a także dodatku silnych zasad, na barwę i natężenie fluorescencji roztworów kwasu antranilowego (*o*-aminobenzoowego).

Rozważając dokonania dziewiętnastowiecznych badaczy polskich w dziedzinie fotochemii można stwierdzić, że pod koniec stulecia dorównywały one znaczeniem osiągnięciom innych uczonych europejskich. Złożyły się na to przede wszystkim odkrycia naukowe Bronisława Radziszewskiego, Juliana Schramma i Ernesta Bandrowskiego. Zestawienie tych nazwisk uwidacznia

rolę Radziszewskiego i ośrodka naukowego, jaki stworzył on na Uniwersytecie Lwowskim. Wszystkie prace fotochemiczne Schramma (prócz ostatniej, [63]) zostały wykonane w pracowni Radziszewskiego na tym Uniwersytecie. Bandrowski zajął się wprawdzie krystaloluminescencją dopiero w Krakowie, ale niewątpliwie wpłynęły na to, jak już zaznaczaliśmy, lata jego terminowania u lwowskiego Mistrza.

Pisano niejednokrotnie ([42], s. 23; [97]), że Radziszewski stworzył pierwszą polską szkołę chemiczną. Przede wszystkim podkreślano przy tym osiągnięcia, jakie miał, wraz z licznym gronem uczniów, w zakresie syntezy i dociekania struktur związków organicznych. Jednak właśnie w dziedzinie fotochemii organicznej był Radziszewski twórcą na skalę światową, zarówno jako pionier fotosyntezy w szeregu aromatycznym, jak i odkrywca oraz pierwszy badacz chemiluminescencji związków organicznych. Winien też być uważany za założyciela polskiej szkoły fotochemicznej, zapoczątkowanej pracami Schramma, a rozwijającej się dalej w początkach XX stulecia.

Na zakończenie zauważmy, że pamięć o niepospolitych zasługach Radziszewskiego — był on także gorącym patriotą, wybitnym działaczem Rządu Narodowego w powstaniu 1863 r. [141] — nie pozostała żywa do naszych czasów. Jeszcze w latach trzydziestych nazwano jego imieniem jedną z nowo zabudowywanych ulic Lwowa. Dziś, o ile autorowi wiadomo, nie ma ulicy Radziszewskiego w żadnym mieście, a nawet polska społeczność chemiczna nie zadbała o utrwalenie w swym gronie jego imienia.

Podziękowania

Autor pragnie podziękować Panu Profesorowi Siegfriedowi Dähnemu (Berlin) za uprzejme przysłanie kserokopii niektórych cytowanych tu prac, a Panu dr. Jackowi Świątkiewiczowi za kserokopie z dzieła [108]. Podziękowania składa też autor Panu Profesorowi Przemysławowi Mastalerzowi za liczne rady dotyczące nazewnictwa związków organicznych oraz Panu Profesorowi Andrzejowi Wiktorowi za uprzejme sprawdzenie kilku nazw zoologicznych. Panu Profesorowi Ignacemu Z. Siemionowi i Panu Profesorowi Adamowi Zaleskiemu dziękuje autor za rozmowy na poruszone w artykule tematy. Praca niniejsza była sponsorowana przez Dział Nauki Politechniki Wrocławskiej.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE¹⁰

- [1] K. Kortum, *O niektórych łączeniach się światła i zdolności dostrzeganey w różnych ciałach, przytrzymywania go przez nieiaki czas na swoiemy powierzchni*, Roczniki Towarzystwa Warszawskiego Przyjaciół Nauk, 1803, 2, 317–338.

¹⁰ W tytułach prac zachowano pisownię oryginałów. Literą „a” dodaną do numeru oznaczono kolejną wersję tej samej publikacji. Omawiane w artykule prace polskich badaczy wyróżniono, podając prócz numeru pierwszej strony pracy, numer strony końcowej.

- [2] Z. Ruziewicz, *Karol Kortum i jego zapomniane prace naukowe*, Wiad. Chem., 1990, 44, 1.
- [3] J. M. Eder, *Geschichte der Photographie*, IV Aufl., Verl. W. Knapp, Halle (Saale), 1932.
- [4] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, VIII Aufl., System-Nummer 6, Chlor, Verl. Chemie, Berlin, 1927, s. 1.
- [5] W. Trzebiatowski, *Chemia nieorganiczna*, wyd. III, PWN, Warszawa, 1965, s. 263.
- [6] M. Minnaert, *Światło i barwa w przyrodzie*, PWN, Warszawa, 1961, s. 474.
- [7] J. S. T. Gehler's *Physikalisches Wörterbuch (neu bearbeitet von Brandes, Gmelin, Horner, Muncke, Pfaff)*, V Band, E. B. Schwickert, Leipzig, 1830, hasło: Irrlicht.
- [8] K. Kortum, *Über die Phosphoreszenz vegetabilischer, in Fäulniss gehender Körper*, [Voigt's] Magazin für den neusten Zustand der Naturkunde, 1800, 2 (1. Stück), 67–70.
- [9] J. J. Boguski, *Z dziejów nauki, Przyroda i Przemysł*, 1880, 8, 433, 445; [też osobny druk: Warszawa, 1880].
- [10] W. Hubicki, *Franciszek de Paula Scheidt – pionier teorii Lavoisiera w Polsce*, [w:] *Z dziejów chemii i alchemii*, WNT, Warszawa, 1991, s. 294.
- [11] W. Hubicki, *Pierwsze w Polsce wykłady teorii Lavoisiera w czasach Komisji Edukacji Narodowej*, *ibid.*, s. 319.
- [12] J. Śniadecki, *Początki chemii stosownie do terażniejszego tej umiejętności stanu dla pożytku uczniów i słuchaczów ułożone y za wzor lekcji akademickich służęć mające*, t. I, Wilno, w Drukarzni Akademickiej, 1800.
- [13] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, VIII Aufl., System-Nummer 52, Chrom, Teil A, Lief. 2, Verl. Chemie, Weinheim, 1963, s. 15.
- [14] W. Hubicki, *Studia chemiczne Jędrzeja Śniadeckiego*, [w:] *Rzecz o Jędrzeju Śniadeckim* (praca zbiorowa, red. J. Stasiewicz), Wiedza Powszechna, ser. „Omega”, Warszawa, 1970, s. 29.
- [15] J. Plotnikow, *Allgemeine Photochemie*, W. de Gruyter a. Co., Berlin–Leipzig, 1920.
- [15a] J. Plotnikow, *Allgemeine Photochemie*, wyd. II, zmienione, W. de Gruyter a. Co., Berlin–Leipzig, 1936.
- [16] J. Śniadecki, *Początki chemii dla użycia słuchaczów przy imperatorskim wileńskim uniwersytecie ułożone*, wyd. III, powiększone i poprawne, t. I, nakł. J. Zawadzkiego, Wilno, 1816.
- [17] J. Śniadecki, *Teorya jestestw organicznych*, wyd. jubileuszowe, nakł. „Nowin Lekarskich”, Poznań, 1905, rozdz. VII, par. 113.
- [18] J. Śniadecki, *Początki Chemii, Edycja powtorna, powiększona i poprawna*, nakł. J. Zawadzkiego, Wilno, 1807, t. 2, rozdz. III, s. 21–23.
- [19] B. Gomółka, *Poglądy na fotosyntezę w pracach Jędrzeja Śniadeckiego*, [w:] *Rzecz o Jędrzeju Śniadeckim* (praca zbiorowa, red. J. Stasiewicz), Wiedza Powszechna, ser. „Omega”, Warszawa, 1970, s. 80.
- [20] X. Jan Bystrzycki, *Fizyka X. Józefa Osińskiego S. P., przerobiona y naynowszymi odkryciami pomnożona*, Warszawa, 1810.
- [21] X. Józef H. Osiński, *Dyssertacya O wzroście Nauk Fizycznych w drugiej połowie wieku osimnastego*, *Roczniki Towarzystwa Warszawskiego Przyjaciół Nauk*, 1802, 1, 105–148.
- [22] R. M. Devlin, A. V. Barker, *Photosynthesis*, Van Nostrand Reinhold Comp., New York, 1971.
- [23] A. hr. Chodkiewicz, *Chemiia*, Warszawa, 1816 (t. 1) – 1820 (t. 7).
- [24] T. Estreicher, H. Mościcki, *Chodkiewicz hr. Aleksander*, [w:] *Polski słownik biograficzny*, t. III, PAU, Kraków, 1937.
- [25] H. Kayser, *Handbuch der Spectroscopie*, I Band, S. Hirzel, Leipzig, 1900.
- [26] R. Mierzecki, *Historyczny rozwój pojęć chemicznych*, PWN, Warszawa, 1985, par. 2. 7 i 2. 8.
- [27] W. Hubicki, *Chemia* [w:] *Historia nauki polskiej* (red. B. Suchodolski), t. III (1795–1862), Ossolineum, Wrocław, 1977, s. 468.
- [28] W. Roeske, *Teodor Torosiewicz 1789–1876*, nakł. Zarządu Głównego Polskiego Tow. Farmaceut., 1962.

- [29] T. Torosiewicz, *O przechowywaniu lekarstw w naczyniach szklanych zabarwionych*, Pamiętnik Farmaceutyczny Krakowski, 1836, 3, 33–38.
- [30] T. Torosiewicz, *Ueber die zweckmässige Aufbewahrung der Arzneimittel in gefärbten Gefässen*, Buchner's Repertorium für die Pharmacie, 1837, 57, 335–343.
- [31] T. Torosiewicz, *Nachtrag zu der Abhandlung über die zweckmässige Aufbewahrung der Arzneien in gefärbten Gläsern*, *ibid.*, 1843, 81, 314–318.
- [32] J. A. Fiedler, *De lucis effectibus chemicis in corpora anorganica*, Vratislaviae, 1835 [dysertacja doktorska obroniona 12 stycznia 1835 na Uniwersytecie Wrocławskim, w zbiorach Biblioteki Uniw. Wrocławskiego].
- [33] W. Artus, *Ueber die chemische Wirkung des Lichtes auf das Quecksilberjodür und dessen Zersetzungsprodukte*, J. Prakt. Chem., 1836, 8, 63.
- [34] [J. T. Seebeck], *Wirkung farbiger Beleuchtung*, [w:] *Goethes Werke*, II Abt., 4. Band, *Zur Farbenlehre, Historischer Theil II*, H. Böhlau, Weimar, 1894, s. 322; [pierwodruk w r. 1810].
- [35] L., *Działanie promieni kolorowych na mieszaninę gazu nadkwasu solnego z wodorem przez Pana Seebeck*, Pamiętnik Magnetyczny Wileński, 1816, 1, 32–33.
- [36] J. Bieliński, *Stan nauk matematyczno-fizycznych za czasów Wszechnicy Wileńskiej*, Warszawa, 1890, s. 146.
- [37] S. Brzozowski, *Warunki organizacyjne życia naukowego w trzech zaborach. — Zabór rosyjski — Królestwo Polskie*, [w:] *Historia nauki polskiej* (red. B. Suchodolski), t. IV, cz. I–II, Ossolineum, Wrocław, 1987, s. 392.
- [38] B. Popiel, *O wpływie światła, czasu i czystości alkoholu na trwałość tzw. nalewki jodowej (Tra Jodii)*, Wiad. Farmaceut., 1895, 22, 135–141.
- [39] J. M. Eder, *Untersuchungen über die chemischen Wirkungen des Lichtes*, Monatsh. Chem., 1885, 6, 495.
- [40] J.-B. Dumas, *Ueber die Constitution einiger organischen Körper und über die Substitutions-theorie*, J. Prakt. Chem., 1839, 17, 198.
- [41] I. Płażewski, *Spójnienie w przeszłość polskiej fotografii*, PIW, Warszawa, 1982.
- [42] I. Z. Siemion, *Reakcje imienne chemików Polaków*, PWN, Warszawa, 1987.
- [43] I. Z. Siemion, *O chemikach polskich doby zaborów. Szkice biograficzne*, Wyd. Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław, 1995.
- [44] [L. Schrank], *Das Chlorsilber-Collodion-Verfahren von Prof. Aug. Freund. Historisch eingeleitet von L. Schrank*, Photographische Correspondenz, 1869, 6, 242–249.
- [45] W. Romer, *Władysław Małachowski — Leon Warnerke 1827–1900*, Wiad. Chem., 1952, 6, 473.
- [46] S. Kieniewicz, *Małachowski Władysław*, [w:] *Polski słownik biograficzny*, t. XIX, Ossolineum, Wrocław, 1974.
- [47] V. Regnault, *De l'Action du Chlore sur les Éthers Hydrochloriques de l'alcool et de l'esprit de bois, et de plusieurs points de la Théorie des Éthers*, Ann. Chim. Phys., 1839, II sér., 71, 353.
- [48] M. J. Malaguti, *Recherches sur les éthers chlorés*, Ann. Chim. Phys., 1846, III sér., 16, 5.
- [49] A. Cahours, *Relatives à l'action finale du chlore sur quelques éthers composés de la série méthylique sous l'influence de la radiation solaire*, Ann. Chim. Phys., 1847, III sér., 19, 342.
- [50] B. Radziszewski, *Recherches sur quelques dérivés de l'acide phényl-acétique (α -toluïque)*, Bull. Acad. Roy. Belg., 1868, 2 sér., 26, 293–303.
- [51] B. Radziszewski, *Ueber einige Derivate der Phenyllessigsäure (α Toluylsäure)*, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1869, 2, 207–210.
- [52] H. D. Roth, *Organic Photochemistry One Hundred Years Ago*, EPA Newsletters, 1988, No. 32, 1.
- [53] H. D. Roth, *Die Anfänge der organischen Photochemie*, Angew. Chem., 1989, 101, 1220.
- [54] [J.] Fritsche, *Ueber die festen Kohlenstoffe des Steinkohlentheers*, (im Ausz. a. d. Bullet. de l'acad. d. St. Pétersbourg [1867, 11, 385]), J. Prakt. Chem., 1867, 101, 333.
- [55] Z. Ruziewicz, *Początki chemii fizycznej na Uniwersytecie Lwowskim — Bronisław Lachowicz jako fizykochemik*, Wiad. Chem., 1996, 50, 535.

- [56] B. Lachowicz, *Badania nad węglowodorami naftowými*, Rozpr. Sprawozd. Wydz. Mat. Przyr. AU, 1880, 7, 240–290.
- [56a] B. Lachowicz, *Ueber einige Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe und deren Derivate*, Liebigs Ann. Chem., 1883, 220, 168–188.
- [57] J. Schramm, *Ueber die Bildung des Parabrombenzylbromids durch Einwirkung von Brom auf Parabromtoluol, ohne Mitwirkung der Wärme*, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1884, 17, 2922–2925.
- [58] J. Schramm, *O wpływie światła na chemiczne podstawianie*, Rozpr. Sprawozd. Wydz. Mat. Przyr. AU, 1887, 16, 90–125.
- [59] J. Schramm, *Über den Einfluss des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reactionen bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen. Einwirkung von Chlor auf Äthylbenzol*, Sitzungsber. Akad. Wien, Math. Naturwiss. Cl., Abt. IIb [skracane dalej: Sitzungsber. Akad. Wien], 1887, 95, 388–392; [przedruk w:] Monatsch. Chem., 1887, 8, 101–105.
- [60] J. Schramm, I. Zakrzewski, *Spectraluntersuchungen über die Energie der Einwirkung von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe*, Sitzungsber. Akad. Wien, 1887, 96, 8–18; Monatsch. Chem., 1887, 8, 299–309.
- [61] J. Schramm, *Über den Einfluss des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reactionen bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen. Aromatische Kohlenwasserstoffe mit einer nicht normalen Seitenkette*, Sitzungsber. Akad. Wien, 1888, 97, 723–734; Monatsch. Chem., 1888, 9, 842–853.
- [62] J. Schramm, *O wpływie światła na chemiczne podstawianie (ciąg dalszy)*, Rozpr. Wydz. Mat. Przyr. AU, 1892, 22, (ser. II, 2), 172–183.
- [63] K. Radziewanowski, J. Schramm, *O wpływie światła na chemiczne podstawianie*, Rozpr. Wydz. Mat. Przyr. AU, 1898, 35 (ser. II, 15), 95–105.
- [64] H. Gautier, *Sur l'influence de la chaleur et de la lumière dans les chlorurations*, C. R. Acad. Sci., 1887, 104, 1714.
- [65] M. Kaehler a. Martini, *Über einige neue Laboratoriums-Apparate*, Z. Angew. Chem., 1896, 9, 195.
- [66] Pismo prof. Br. Radziszewskiego z dn. 4 stycznia 1889 do dziekana Wydz. Filozoficznego UJ, w sprawie obsadzenia katedry chemii na tym Wydziale, Archiwum UJ, Akta Wydz. Filozof., Kat. Chemii Nieorg., sygn. WF II 168.
- [67] W. T. Jakób, *Prof. Dr. Julian Schramm. Wspomnienie pośmiertne*, Kosmos, 1926, 51, 947.
- [68] L. Pebal, *Bemerkung zu der vorherstehenden Untersuchung*, Liebigs Ann. Chem., 1885, 231, 144.
- [69] E. Budde, *Ueber die Einwirkung des Lichtes auf Chlor und Brom*, J. Prakt. Chem., 1871, N. F. 4, 231.
- [70] Th. v. Grotthuss, *Ueber die chemische Wirksamkeit des Lichts und der Elektrizität und einen merkwürdigen neuen Gegensatz in der erstern, je nachdem das Licht aus nicht oxydirenden oder aus oxydirenden Mitteln unmittelbar in gewisse Substanzen, oder aus ihnen in jene eindringt*, [Gilbert's] Ann. Phys. u. Phys. Chem., 1819, 61, 50.
- [71] J. W. Draper, *Researches in Actino-Chemistry, Memoir Second. On the Distribution of Chemical Force in the Spectrum*, Philos. Mag., 1872, [4] 44, 422.
- [72] [M.] Berthelot, *À propos de la Communication de M. Poincaré*, C. R. Acad. Sci., 1891, 112, 329.
- [73] J. W. Draper, *On the Decomposition of Carbonic Acid Gas and the Alkaline Carbonates, by the Light of the Sun; and on the Tithonotype*, Philos. Mag., 1843, [3] 23, 161.
- [74] J. W. Brühl, *Ueber die Concentration der Sonnenstrahlen für chemische Reactionen*, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1890, 23, 1462.
- [75] S. Niementowski, *O anhydrozwiązkach*, Rozpr. Wydz. Mat. Przyr. AU, 1892, 22 (ser. II, 2), 214–253.
- [75a] S. Niementowski, *Zur Kenntniss der Anhydroverbindungen (Dritte Mitteilung)*, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1892, 25, 860–875.

- [76] J. Kramsztyk, *Życie i działalność ś.p. Hermana Fudakowskiego*, Pamiętnik Tow. Lekarskiego Warsz., 1879, **75**, 568.
- [77] S. Kościński, *Słownik lekarzów polskich*, nakł. autora, Warszawa, 1888.
- [78] E. Ostachowski, *Bolesław Herman Fudakowski (1834–1878), Pierwszy Profesor Chemii Fizjologicznej Szkoły Głównej Warszawskiej*, *Studia i Mat. z Dziejów Nauki Pol.*, ser. C, 1964, z. 9, 73.
- [79] H. Fudakowski, *Przyczynek do nauki o wytwarzaniu się ozonu*, *Przyroda i Przemysł*, 1872, **1**, 325–327.
- [80] H. Fudakowski, *Ueber einige sogenannte Sauerstofferreger*, *Centralblatt f. medicinischen Wissenschaften*, 1872, No. 54, 849–852.
- [81] H. Fudakowski, *Zur Lehre von dem Activwerden des Sauerstoffs bei langsamen Oxydationen*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1873, **6**, 106–109.
- [81a] H. Fudakowski, *O tworzeniu się czynnego tlenu podczas powolnego utleniania*, *Czasop. Tow. Apt.*, 1873, nr. 1, 8 (cyt. wg [76, 78]).
- [82] C. F. Schönbein, *Beobachtungen über den bei der Elektrolyse des Wassers und dem Ausströmen der gewöhnlichen Electricität aus Spitzen sich entwickelnden Geruch*, [Poggen-dorff's] *Ann. Phys. Chem.*, 1840, **50**, 616.
- [83] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, VIII Aufl., System-Nummer 3, Sauerstoff, Lief. 4, Verl. Chemie, Weinheim, 1960, s. 984.
- [84] C. F. Schönbein, *Chemische Mittheilungen. 4. Ueber die Bildung des Bleisuperoxydes aus basisch-essigsäurem Bleioxyd mittelst Wasserstoffsperoxydes oder ozonisierten Terpentinöles*, *J. Prakt. Chem.*, 1858, **75**, 86.
- [85] C. F. Schönbein, *Ueber die gegenseitige Katalyse einer Reihe von Oxyden, Superoxyden und Sauerstoffsäuren und die chemisch gegensätzlichen Zustände des in ihnen enthaltenen thätigen Sauerstoffs*, *J. Prakt. Chem.*, 1859, **77**, 129.
- [86] C. F. Schönbein, *Ueber die Uebertragbarkeit des vom Terpentinöl und andern ähnlichen organischen Materien aus der Luft aufgenommenen Sauerstoffs auf das Wasser*, *J. Prakt. Chem.*, 1867, **102**, 145.
- [87] [L.] Grotowsky, *Über den Einfluss des Lichtes auf Mineralöle*, *J. f. Gasbeleuchtung*, 1868, 498.
- [88] [L.] Grotowski, *Einfluss des Sonnenlichtes auf Petroleum*, *N. Jahrb. Pharm.*, 1872, **37**, 187 [cyt. wg Chem. Central-Blatt, 1872, III Folge, 3, 588].
- [89] J. H. van't Hoff, *Über die Menge und die Natur des sogen. Ozons, das sich bei langsamer Oxydation des Phosphors bildet*, *Z. Phys. Chemie*, 1895, **16**, 411.
- [90] C. Engler, *Die Physik und Chemie des Erdöls*, [w:] *Das Erdöl* (wyd. C. Engler, H. v. Höfer), I. Band, S. Hirzel, Leipzig, 1913, rozdz. 16A.
- [91] C. Engler, *Ueber Activirung des Sauerstoffs. 5. Mitteilung*, (C. Engler u. J. Weissberg), *Die Vorgänge bei der Autooxydation*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1900, **33**, 1097.
- [92] Ch. S. Foote, *Photosensitized Oxygenations and the Role of Singlet Oxygen*, *Acc. Chem. Res.*, 1968, **1**, 104.
- [93] J. F. Rabek, *Singletowy mechanizm utleniania związków organicznych, I–III*, *Wiad. Chem.* 1971, **25**, 293, 365, 435.
- [94] *Einführung in die Photochemie* (red. H. G. O. Becker), II Aufl., VEB Deutscher Verl. der Wissenschaften, Berlin, 1983, rozdz. 12.2.2.
- [95] J. Kroh, *Chemiluminescencja roztworów ciekłych (W 75 rocznicę przelomowej pracy Bronisława Radziszewskiego)*, *Wiad. Chem.*, 1955, **9**, 580.
- [96] J. Kroh, *Chemiluminescencja w fazie ciekłej*, *Soc. Sci. Lodz. Acta Chim.*, 1960, **5**, 3.
- [97] M. Wróblewska, W. Grecki, Bronisław Radziszewski. *Zarys życia i działalności naukowej*, *Wiad. Chem.*, 1976, **30**, 215.
- [98] J. Sławiński, *Historia badań chemiluminescencji w Polsce*, [w:] *Szkoły Naukowe Chemików Polskich* (red. R. Mierzecki), wyd. Polskie Tow. Chemiczne, Warszawa, 1993, s. 105.

- [99] B. Radziszewski, *Untersuchungen über Hydrobenzamid, Amarin und Lophin (erste Mittheilung)*, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1877, **10**, 70–75.
- [100] B. Radziszewski, *Ueber einige phosphorescirende organische Körper*, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1877, **10**, 321–322.
- [100a] B. Radziszewski, *Sur les corps organiques phosphorescents*, C. R. Acad. Sci., 1877, **84**, 305–306 (cyt. wg [101a] i [107]).
- [101] B. Radziszewski, *Ueber die Phosphorescenz der organischen und organisirten Körper*, Liebigs Ann. Chem., 1880, **203**, 305–336.
- [101a] B. Radziszewski, *Badania nad zjawiskami fosforescencji ciał organicznych i uorganizowanych*, Pamiętnik AU, Wyd. Mat. Przyr., 1880, **5**, 161–175.
- [102] B. Radziszewski, *Zur Theorie der Phosphorescenzerscheinungen*, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1883, **16**, 597–601.
- [103] P. Mastalerz, *Podręcznik chemii organicznej*, Wyd. Chemiczne, Wrocław, 1996, s. 358.
- [104] B. Radziszewski, *Physiologische Oxydation*, Listy Chem., 1882, **6**, 103 [cyt. wg Chem. Central-Blatt, 1882, III Folge, **13**, 803].
- [105] A. U. Khan, M. Kasha, *Physical Theory of Chemiluminescence in Systems Evolving Molecular Oxygen*, J. Am. Chem. Soc., 1966, **88**, 1574.
- [106] M. Trautz, *Studien über Chemiluminescenz*, Z. Phys. Chemie, 1905, **53**, 1.
- [107] H. Kayser, *Handbuch der Spectroscopie*, II. Band, S. Hirzel, Leipzig, 1902, rozdz. III.
- [108] E. N. Harvey, *A History of Luminescence from the Earliest Times Until 1900*. (Memoirs of the American Philosophical Society, Vol. 44), Am. Philosoph. Soc., Philadelphia, 1957, ss. 212, 228, 231, 453, 455 [prace B. Radziszewskiego]; s. 389 [prace E. Bandrowskiego].
- [109] J. Ville, E. Derrien, *Catalyse biochimique d'une oxydation luminescente*, C. R. Acad. Sci., 1913, **156**, 2021.
- [110] S. S. Bhatnagar, Krishna Gopal Mathur, *Die Chemiluminescenz von Amarin*, Z. Phys. Chemie, 1932, A **159**, 454.
- [111] T. Hayashi, K. Maeda, *Mechanism of Chemiluminescence of 2,4,5-Triphenylimidazole*, Bull. Chem. Soc. Japan, 1962, **35**, 2057.
- [112] E. H. White, M. J. C. Harding, *The Chemiluminescence of Lophine and Its Derivatives*, J. Am. Chem. Soc., 1964, **86**, 5686.
- [113] B. Lachowicz, *Ueber die Einwirkung von Phosphorchloriden auf Phenanthrenchinon*, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1883, **16**, 330–333.
- [114] E. Bandrowski, *Ueber Lichterscheinungen während der Krystallisation*, Bull. Intern. Acad. Sci. Cracovie, 1894, 253–256.
- [115] E. Bandrowski, *Über Lichterscheinungen während der Krystallisation*, Z. Phys. Chemie, 1894, **15**, 323–326.
- [116] E. Bandrowski, *Ueber Lichterscheinungen während der Krystallisation*, Z. Phys. Chemie, 1895, **17**, 234–244.
- [117] E. Bandrowski, *O świeceniu podczas krystalizacyi*, Rozpr. Wyd. Mat. Przyr. AU, 1896, **30** (ser. II, **10**), 336–344.
- [117a] E. Bandrowski, *Ueber Lichterscheinungen während der Krystallisation*, Bull. Intern. Acad. Sci. Cracovie, 1896, 199–203.
- [118] E. Bandrowski, *O świeceniu podczas krystalizacyi*, Rozpr. Wyd. Mat. Przyr. AU, 1897, **31** (ser. II, **11**), 1–10.
- [119] H. Kayser, *Handbuch der Spectroscopie*, IV. Band, S. Hirzel, Leipzig, 1908, s. 680.
- [120] H. Rose, *Ueber die Lichterscheinungen bei der Kristallbildung*, [Poggendorff's] Ann. Phys., 1835, **35**, 481.
- [121] H. Rose, *Ueber die Lichterscheinungen bei der Kristallbildung*, [Poggendorff's] Ann. Phys., 1841, **52**, 443 i 585.
- [122] D. Gernez, *Sur la lumière émise par les cristaux d'anhydride arsénieux*, C. R. Acad. Sci., 1905, **140**, 1134.

- [123] D. Gernez, *Sur la triboluminescence du sulfate de potassium*, C. R. Acad. Sci., 1905, **140**, 1234.
- [124] H. B. Weiser, *Crystalloluminescence. II.*, J. Phys. Chem., 1918, **22**, 576.
- [125] Ł. M. Bielajew, W. W. Nabatow, Ju. N. Martyszew, *O wriemieni swiezczenija w procesach tribo- i kristaloluminiescencji*, Kristallografiya, 1962, **7**, 576.
- [126] B. P. Chandra, *Squeezing light out of crystals: Triboluminescence*, Nucl. Tracks, 1985, **10**, 225 (Proc. Natl. Symposium „Theory and Practice of Thermally Stimulated Luminescence and Related Phenomena”, Ahmedabad, India, 8–10 Febr. 1984).
- [127] H. B. Weiser, *Crystalloluminescence*, J. Phys. Chem., 1918, **22**, 480.
- [128] F. Kreutz, *Änderungen in einigen Mineralien und Salzen unter dem Einflusse von Kathodenstrahlen oder von Natriumdämpfen*, Bull. Intern. Acad. Sci. Cracovie, 1896, 112–116.
- [129] Ch. Racz, *Sur la cristalloluminescence du chlorure de sodium*, C. R. Acad. Sci., 1941, **212**, 604.
- [130] Ch. Racz, *Sur la théorie de la cristalloluminescence*, J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol., 1943, **40**, 236.
- [131] V. A. Garten, R. B. Head, *Crystalloluminescence and the Nature of the Critical Nucleus*, Philos. Mag., 1963, **8**, 1793.
- [132] V. A. Garten, R. B. Head, *Crystalloluminescence*, Nature, 1966, **209**, 705.
- [133] E. Wiedemann, G. C. Schmidt, *Ueber Lumineszenz von reinen anorganischen Körpern und von festen Lösungen*, Z. Phys. Chemie, 1895, **18**, 529.
- [134] Ju. Z. Awotińsz, Ł. T. Bugajenko, Ju. Dzelme, Ju. Je. Tili ks, *Lioluminiescencija*, Wyd. Zinatnie, Ryga, 1984.
- [135] B. Pawlewski, *Ueber Allofluorescein*, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1895, **28**, 2360–2362.
- [136] R. Meyer, *Ueber einige Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution*, Z. Phys. Chemie, 1897, **24**, 468.
- [137] B. Pawlewski, *Ueber fluorescirende Körper*, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1898, **31**, 310–311.
- [138] R. Meyer, *Fluoreszenz und chemische Konstitution*, *ibid.*, 1898, **31**, 510.
- [139] B. Pawlewski, *Erwiderung in Bezug auf das Allofluorescein*, *ibid.*, 1898, **31**, 1302.
- [140] B. Pawlewski, *Ueber die Fluoreszenz der Anthranilsäure*, *ibid.*, 1898, **31**, 1693.
- [141] S. M. Brzozowski, F. Ramotowska, Radziszewski Leonard Bronislaw, [w:] *Polski słownik biograficzny*, t. 30, Ossolineum, Wrocław, 1987, s. 114.

Praca wpłynęła do Redakcji 5 grudnia 1996

Artykuł został napisany na zamówienie Redakcji.

FELIETON NAUKOWY



NOTATKI CHAOTYCZNE
XIV. ROZMYŚLANIA NAD NOWYM PODRĘCZNIKIEM
CHEMII ORGANICZNEJ
PIÓRA PRZEMYSŁAWA MASTALERZA

Ignacy Z. Siemion

*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski,
ul. F. Joliot-Curie 14, 50-385 Wrocław*

Nasz kolega redakcyjny i wielce zasłużony autor podręczników akademickich, profesor Przemysław Mastalerz, wydał właśnie nowy podręcznik chemii organicznej. Jak pamiętamy, dziesięć lat temu napisał on dla PWN inny obszerny podręcznik z tego zakresu. Trzeba jednak powiedzieć, że obecnie wydane dzieło to rzecz z gruntu odmienna od poprzedniej książki. Po pierwsze – jest bardziej zwarte. Dawny „Mastalerz” liczył 1048 stron, obecny, razem ze spisem treści i skorowidzem – 607. Tak istotną kompresję tekstu uzyskał Autor rezygnując z licznych tabel rejestrujących własności i stałe fizyko-chemiczne związków organicznych i z rozbudowanych podrozdziałów traktujących o spektroskopowych metodach analitycznych. Dawny podręcznik był rodzajem encyklopedii chemii organicznej. W nowym „Mastalerzu” nie uświadczą już nawet śladów takiego podejścia. Zadania podręcznika są tutaj określone skromniej, ale i znacznie wyraźniej. Studiowanie podręcznika ma dać początkującemu chemikowi zrozumienie podstaw chemii organicznej. Przez te podstawy rozumie natomiast Autor wiedzę o drogach przekształceń związków organicznych i molekularnych mechanizmach tych przekształceń.

W tekście podręcznika [1] znajdujemy wyraźne na ten temat deklaracje Autora. „Zniecierpliwiony student – czytamy tam – może w tym miejscu zapytać, dlaczego jest zmuszany do tak szczegółowej analizy mechanizmu niektórych reakcji. Odpowiedź na to pytanie jest prosta. Cała chemia organiczna sprowadza się do niewielu fundamentalnych reakcji, których przebieg jest zasadniczo taki sam, niezależnie od stopnia złożoności reagujących cząsteczek. Nie można się nauczyć wszystkich reakcji wszystkich związków organicznych, ale łatwo można poznać fundamentalne procesy. Znajomość sposobów reagowania cząsteczek jest jedynym drogowskazem, umożliwiającym orientację w gąszczu struktur i reakcji, składających się na chemię organiczną” [2].

W tym jasnym przedstawieniu intencji Autora zastanowić może sformułowanie: „student jest zmuszany”. Bo też istotnie Autor wymusza na czytelniku rodzaj aktywnego współdziałania. Stara się schwycić czytelnika za nos i nosem tym wodzi po stronicach książki, nie dając się od nich oderwać. Efekt taki osiąga rozlicznymi środkami. Przede wszystkim językiem, jakim książka została napisana: prostym, pozbawionym zaciemniających wykład przemądrzeń. Ale i zastawianiem wielu intelektualnych pułapek, w postaci pytań, wplecionych w tekst podręcznika. Autor wie doskonale, że zebranie pytań na końcu poszczególnych rozdziałów to sprawa przegrana. Większość młodych czytelników zostawi sobie poszukiwanie odpowiedzi na te pytania na lepsze czasy i po prostu się nad nimi prześlizgnie. W książce Mastalerza pytania stanowią immanentną część tekstu, odpowiedź, jaką ma na nie dać czytelnik, jest niezbędna, by dobrze zrozumieć kwestie omawiane kilka wierszy niżej, ale i kilka wierszy wyżej. Wieloletnia praca nauczycielska i doświadczenia z niej wyniesione skłoniły też Autora, by nie ułatwiać życia studentowi przez podanie na końcu książki gotowych odpowiedzi. Odpowiedzi wynikają z tekstu podręcznika, a tam, gdzie czytelnik mógłby się zniechęcić albo czegoś ważnego nie

pamięta, Autor czeka, wyciągając pomocną rękę. „Gdybyś miał trudności — odpowiada — z odpowiedzią na to pytanie, to powinienes spojrzeć na taką i taką stronicę...”; czy też: „rozwiązując to zadanie, musisz pamiętać o tym czy tamtym”.

Trzeba też powiedzieć, że Autor liczy się z wytrzymałością czytelnika, z jego mówiąc zwyczajnie, zmęczeniem. I stara się czytelnika „rozluźnić”, informując go od czasu do czasu, że coś tam można pominąć. „Bliższe omówienie tych spraw — pisze — nie jest w tej chwili możliwe”. Albo: „Omawianie poszczególnych przypadków możemy pominąć, ponieważ nie przyczyniłoby się w istotny sposób do lepszego zrozumienia chemii organicznej”. Albo: „zapis mechanizmu... możemy na szczęście pominąć”. Autor chce w ten sposób dać chwilę wytchnienia czytelnikowi. „Masz prawo — komunikuje mu — odechnąć z ulgą teraz, gdy już przedarłeś się przez najtrudniejszą część chemii estrów. Na pocieszenie można dodać, że nie musisz zapamiętać wszystkich zawiłości kondensacji Claisena i podobnych reakcji” [3]. „Hurra!” — woła w takim miejscu student i dotleniony może znów wrócić do pracy.

Jeszcze inny wykorzystany w podręczniku zabieg dydaktyczny, to dydaktyczne wykorzystanie śródtytułów. Mają one koncentrować uwagę czytelnika na kwestiach szczególnie ważnych i sprzyjać ich zapamiętywaniu. Oto przykłady takich śródtytułów:

„Dawniej budowę związków poznawano tylko za pomocą metod chemicznych”,

„O miejscu reakcji decyduje łatwość powstawania rodników alkilowych”,

„Efekt indukcyjny elektroujemnych podstawników powiększa kwasowość alkoholi”,

„Alkohole pierwszorzędowe utleniają się do aldehydów, a drugorzędowe do ketonów”,

„Grupa CO jest spolaryzowana”,

„Reaktywność dioli zależy od położenia grup OH w cząsteczce” itd.

Taki sposób wykorzystania śródtytułów jest godny uwagi. Z pewnością sprzyja on opanowaniu materiału, zwłaszcza przez czytelników o rozwiniętej pamięci wzrokowej.

Trzeba też tu wspomnieć o doborze materiału. Ma on zaciekawiać, zachęcać do lektury. Autor stara się więc być po trosze kimś w rodzaju przewodnika po wystawie wielce interesujących eksponatów, które z upodobaniem pokazuje. Gromadzi więc liczne przykłady związków niezwykłych strukturą, własnościami, nowością swoją wreszcie. Czytelnik może więc dowiedzieć się czegoś o fullerenach, o syntezie chemicznej genów, o aktualnych problemach przemysłu organicznego. Ze szczególną uwagą traktuje też Autor przekształcenia chemiczne właściwe organizmom żywym, starając się przekazać czytelnikowi tę prawdę, iż między organiczną chemią laboratoryjną a chemią „organizmową” nie ma różnic, i że w obu przypadkach reakcje będą biegały wedle tych samych mechanizmów. Pokazuje więc np. prof. Mastalerz, że w świecie żywym przebie-

gają reakcje kondensacji aldolowej, karboksylowania enoli (fotosynteza), kondensacje Claisena czy reakcje pericykliczne (biosynteza witaminy D₃). Zwraca też uwagę na takie nowości ze świata biochemii, jak prostaglandyny, biosynteza tlenu azotu i jego rola regulacyjna, hormony owadzie itp.

Język książki jest, jak już powiedzieliśmy, prosty, ale — co trzeba dopowiedzieć — pozbawiony nadmiernych uproszczeń, czyli pogładowości „na siłę”. Bo są przecież granice pogładowości. Przypomina się tutaj historyjka zanotowana przez Schorlemmera [4], a dotycząca samego Daltona. Miał on zwyczaj dla unaoczniania teorii atomistycznej używać modeli w postaci klocków pomalowanych na różne kolory. Część chemików była temu przeciwna, gdyż zdarzało się, że student pytany o teorię atomistyczną odpowiadał: „Atomy to są czworokątne klocki drewniane wynalezione przez doktora Daltona”.

Kiedyś też o złych skutkach nadmiernej pogładowości opowiedziała nam podczas egzaminu na studia doktoranckie nasza absolwentka, której zdarzyło się jakiś czas popracować w szkole podstawowej, na wsi w okolicach Legnicy. „Jakie — zapytałem ją — wyniosła pani najważniejsze dla siebie doświadczenie z tej pracy?” Naszą kandydatkę uderzył przede wszystkim brak u nauczanych dzieci jakichkolwiek nawyków operowania pojęciami abstrakcyjnymi. „Chciałam — mówiła — jakoś im unaocnić pojęcie wartościowości. Tlen, mówiłam, to tak jakby miał dwie rączki i tymi rączkami przytrzymuje dwa wodory. A potem na sprawdzianie wszystkie dzieci powtarzały: tlen ma dwie rączki i tymi rączkami łapie dwa wodory”.

Jeśli już porównywać podręcznik Mastalerza z innymi napisanymi przez krajowych autorów podręcznikami chemii organicznej, to swoją klarownością i prostotą wykładu przypomina mi świetny dla swojego czasu podręcznik profesora Uniwersytetu Lwowskiego, Stanisława Opolskiego [5]. Ale pod jednym względem książki te znacznie się różnią. Opolski uczynił wiele, aby wydobyć na światło dzienne osiągnięcia chemików — Polaków, ba, by je nawet szczególnie uwypuklić. W tekście Mastalerza nazwiska chemików pojawiają się rzadko, a i to głównie jako rodzaj terminów naukowych. Jest to zresztą typowy los nazwisk wybitnych uczonych: stają się nazwami jednostek fizycznych, istnieją w nazwach zjawisk i reakcji, podczas gdy o ich właścicielach dawno już zapomniano. Dotyczy to zresztą i dobrych podręczników. Można np. przewidywać, że przez wiele lat studenci będą się uczyli chemii organicznej z „Mastalerza”, przy czym „Mastalerz” będzie dla nich oznaczał średniej objętości podręcznik, wydany w 1996 roku. Jeśli jednak w literaturze podręcznikowej warto czasami wspomnieć „żywych” uczonych, to dlatego, moim zdaniem, by czytelnik uczył się patrzeć na naukę jak na dzieło ludzi. Podkreślenie zaś zasług badawczych krajowych uczonych ma istotny walor wychowawczy. Chcąc nie chcąc czytelnik przymierza się wtedy sam do takiej pracy. „I ja bym potrafił” — myśli, a przecież właśnie o to chodzi, by takie przeświadczenia budzić. Szczególnie u nas, gdzie wiele jest kompleksów i odczuć niemożności, chociaż zmienia się to szczególnie w młodszym pokoleniu. Pamiętam, opowiadałem kiedyś o kodzie

genetycznym grupie studentów studiów zaocznych, w większości czynnych zawodowo nauczycieli. I przyszło mi do głowy, żeby opowiedzieć im o naszym skromnym usiłowaniu skorelowania cechy smakowej aminokwasów z kodem genetycznym. Nie zapomnę, jak ich starosta, nieco ułomny, ale bardzo rozgarnięty student, z rodzajem zgorszenia w głosie zakrzyknął: „Jak to, tutaj?!”

To, co do tej pory o podręczniku Mastalerza powiedziałem, pozwala wyraźnie określić adresata podręcznika. Takiego, jakim go autor książki widzi. Wydaje się zatem, że pisząc swój podręcznik profesor Mastalerz stale miał na widoku studenta chemii młodszych lat, ale nie celera, lecz przeciętnego zjadacza studenckiego chleba. Człowieka rozgarniętego, inteligentnego nawet, ale dość powierzchownego, o rozproszonej uwadze, leniwego, mówiąc po prostu. Cóż – taki właśnie jest nasz przeciętny student. I co, moim zdaniem, daje się ze stronic podręcznika wyczytać, to silne wrażenie, iż taki właśnie osobnik cieszy się prawdziwą sympatią Autora.

Jest rzeczą zgoła niemożliwą napisać i wydać jakikolwiek podręcznik „bez jednego błędu”. Nasz Autor, co się daje zauważyć, mocno popracował nad korektą swego dzieła. Zostało ono wyposażone w dość obszerną erratę. Każdy rozsądny czytelnik rozpoczyna z reguły lekturę książki od naniesienia do tekstu wyszczególnionych w erracie poprawek. Ale, jak się można spodziewać, większość egzemplarzy „Mastalerza” trafi na półki lektoriów studenckich. A ponieważ nie ma takiego wymogu, aby bibliotekarze nanosili poprawki, w obiegu czytelniczym znajdzie się sporo nie poprawionych egzemplarzy książki. Szkoda.

To musiała być straszna praca – korekta rękopisu czy też nawet komputerowego składu podręcznika. A Autor dokonał jej sam, przez nikogo nie wspomagany. Bo i pomoc komputera w tych sprawach jest zawodna. Komputer, nieborak, nie jest przecież poliglota. Gotów jest zaproponować usunięcie prawidłowych sformułowań, jeśli ich nie ma w swej pamięci. Niedawno w mojej obecności dokonywano komputerowej korekty tekstu filologicznego. Było tam coś o starożytnej poetce, Safonie. Komputer zaproponował, aby zwrot „wiersze Safony” zmienić na „wiersze, syfony”. A słowo tympanon, oznaczające element architektoniczny, na „tym pan on”. Prościej zmienił słowo „aedes” (budynek świątynny): zaproponował, by napisać po prostu „sedes”. Krócej mówiąc – korekta komputerowa też wymaga ostrożności.

Usunięcie z tekstu wszystkich omyłek i przeoczeń to zupełna utopia. Czytając książkę i ja zauważyłem pewną ich liczbę. Chcę je podać dla porządku, do ewentualnego uwzględnienia w dodrukach. Ale wyszczególnię je tutaj drobnym drukiem:

Nie zadowoliła mnie więc np. definicja pojęcia konfiguracji (s. 8). Za mocno zaciera różnice pomiędzy konfiguracją a konformacją. Sprawa ta nie jest, jak wiemy, łatwa, ale wybrałbym raczej definicję podaną w regułach IUPAC-u [6]. Autor używa też terminu „regiospecyficzny” w miejsce „regioselektywny” i nie rozróżnia ściśle pojęć „stereoselektywny” i „stereospecyficzny”. Warto tutaj pójść za obowiązującymi definicjami [7]. Opis wiązań wodorowych wydał mi się odrobinę zbyt

uproszczony (s. 219–220). O regule Markownikowa napisałbym, że powstała w drugiej połowie XIX w., a nie „w połowie XIX wieku”. Na s. 222 wyraźnie błędna jest wartość pK_a wody. Co najmniej dyskusyjne wydaje się zaliczenie mostków disiarczkowych do trzeciorzędowej struktury białek; większość autorów zalicza je do struktury pierwszorzędowej. Uwidoczniona na s. 20 konfiguracja 2-metylo-1-butanolu jest wyraźnie *R*, a nie jak napisano *S*. Na s. 9 widnieje niepotrzebne powtórzenie kilku linijek tekstu. Nie chcę tu pisać o prostych literówkach, ale warto może poprawić „parum affinis” (s. 87) i „acetofenom” (s. 355).

Jeśli chodzi o inne kwestie „ortografii chemicznej”, to preferowałbym termin „monomolekularny” zamiast „jednomolekularny” (s. 375). Skoro piszemy „alkin”, to pisałbym „heptatriin”, a nie „heptatriyn” (s. 123). Zdecydowanie opowiadam się za pisaniem w języku polskim „ilid” zamiast „ylid” (s. 548) oraz „eter siliłowy” zamiast „silyłowy” (s. 551).

Prawidłowo podany na s. 536 tytuł: „chemia heteroorganiczna” uległ w spisie treści zamianie na „chemia heterocykliczna”. Zauważyłem też pewną liczbę błędów we wzorach strukturalnych i podpisach do wzorów:

- s. 35 – poprawek wymaga wzór 2.8c,
- s. 136 – we wzorze rodnika allilowego brak znaku wiązania podwójnego,
- s. 341 – brak znaku wiązania podwójnego we wzorze enaminy,
- s. 358 – błąd we wzorze diolu wicynalnego,
- s. 402 – błąd we wzorze β -alaniny,
- s. 410 – błąd we wzorze metioniny,
- s. 424 – opuszczony symbol E w grupie Et,
- s. 426 – brak znaku wiązania podwójnego w grupie karbonylowej mrówczanu,
- s. 441 – źle złożony podpis karbaminianu,
- s. 466 – w tabeli mamy karwon, a nie β -jonon, jak podpisano,
- s. 482 – brak znaku wiązania podwójnego we wzorze u dołu strony,
- s. 485 – źle umieszczone podpisy izochinoliny i pterydyny,
- s. 497 – brak grupy OH we wzorze zamaskowanego karboanionu,
- s. 536 – błąd we wzorze tioli (tablica 23.1),
- s. 537 – brak wiązania podwójnego we wzorze tiomocznika,
- s. 567 – ma być: „informacyjny RNA”, a nie DNA,
- s. 574 – trzeba poprawić wzory amidofosforynowych pochodnych nukleozydów,
- s. 586 – brak podpisu „dysrotacja” pod rysunkiem.

Trzeba też zwrócić uwagę na to, iż podręcznik został nie tylko napisany, ale i wydany przez prof. Mastalerza. Nawet okładkę książki, bardzo zresztą udaną, Autor zaprojektował osobiście. Aby móc wydać swój podręcznik, powołał on do życia Wydawnictwo Chemiczne. I wydał swoją książkę na bardzo dobrym poziomie technicznym! Poczynanie prof. Mastalerza jest więc swojego rodzaju wyzwaniem dla drogo i powolnie działających znanych mamutów wydawniczych. Miejmy nadzieję, że z ich strony nie nastąpi reakcja, choćby w postaci utrudnień w kolportażu dzieła. Poczynanie prof. Mastalerza obarczone jest więc dużym ryzykiem finansowym; można przypuścić, że utopił w nim wszystkie swoje oszczędności. Warto pomóc naszemu Koledze, zachęcając choćby biblioteki wydziałowe do zakupu dzieła.

Profesor Mastalerz może być dumny ze swojej książki. Czytając ją można zrozumieć, że nie chciał dzieła oddać w ręce wydawców – kunktatorów, którzy swoim opieszalym działaniem niejedną już podręcznikową inicjatywę zniszczyli. Oby jego odwaga była owocna.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] P. Mastalerz, *Podręcznik chemii organicznej*, Wyd. Chemiczne, Wrocław 1996.
- [2] *Ibid.*, s. 131.
- [3] *Ibid.*, s. 427.
- [4] C. Schorlemmer, *Ursprung und Entwicklung der organischen Chemie*, Ostwalds Klassiker, t. 259, Leipzig 1979, s. 142–143.
- [5] S. Opołski, *Chemia organiczna*, Lwów 1910–1912, Nakł. Księgarni Gubrynowicza i Syna, s. XVI+764.
- [6] *Nomenklatura związków organicznych*, Część E, Stereochemia, PWN, Warszawa 1979, s. 7.
- [7] *Glosariusz terminów stosowanych w fizycznej chemii organicznej*, Ossolineum, Wrocław 1983.

Praca wpłynęła do Redakcji 2 stycznia 1997

KRONIKA



PAMIĘCI PROFESOR MARII SZYMAŃSKIEJ

(w 75. rocznicę urodzin)

23 kwietnia 1997 roku profesor Maria Szymańska, jedna z wybitniejszych chemików i farmaceutów Łotwy, honorowa członkini Łotewskiej Akademii Nauk ukończyłaby 75 lat. Nie dożyła swojego jubileuszu, zmarła 10 lipca 1995 r. Profesor Maria Szymańska wniosła znaczący wkład w rozwój katalizy heterogenicznej w chemii związków heterocyklicznych i stworzyła szkołę łotewskich chemików-katalityków. Chociaż patriotka Łotwy, Maria Szymańska, Polka z pochodzenia, zawsze była związana także z polską kulturą, zrobiła wiele dla umocnienia współpracy naukowej między fizykochemikami Łotwy i Polski, jaka rozpoczęła się jeszcze w końcu XIX w., kiedy na Politechnice Ryskiej pracowało wielu polskich naukowców chemików.

Maria Szymańska (z domu Tarwid) urodziła się w Dyneburgu (Daugavpils) w rodzinie zecera Władysława Tarwida. Po ukończeniu w 1940 r. gimnazjum państwowego w Dyneburgu, rozpoczęła swą drogę zawodową. Najpierw pracowała w rodzinnym mieście jako praktykantka w aptece prowizora Zaleskiego. W 1942 r. wstąpiła na oddział farmaceutyczny Wydziału Chemicznego Uniwersytetu Łotewskiego w Rydze. W latach drugiej wojny światowej Maria Tarwid działała w polskim ruchu oporu w strukturach Armii Krajowej. W kwietniu 1943 r. aresztowali ją hitlerowcy. Więzioną w więzieniach w Dyneburgu i w Rydze, w końcu w obozie koncentracyjnym w Stutthofie, cudem udało się przeżyć.

Po zajęciu terytorium Łotwy przez Armię Czerwoną w 1945 r. wznowiła studia, kończąc je w 1948 r. obroną pracy dyplomowej poświęconej katalitycznemu utlenianiu furanu. Po ukończeniu studiów pracowała jako kierownik laboratorium kontrolno-analitycznego Głównego Zarządu Aptek Łotewskiej SSR. Jednocześnie podjęła zaoczne studia doktoranckie (aspirantura) w Insty-

tucie Problemów Gospodarki Leśnej nowo utworzonej Akademii Nauk Łotewskiej SSR. Od 1948 r. rozpoczęła się zatem jej kariera naukowa i droga życiowa związana odąd z chemią, z badaniami w zakresie katalizy; w dużej mierze była to droga pioniera. Maria Szymańska (wtedy jeszcze Tarwid) opublikowała pierwsze na Łotwie prace z zakresu katalizy heterogenicznej (1951) i obroniła pierwszą na Łotwie rozprawę doktorską (kandydacką) z katalizy heterogenicznej „Badania nad utlenianiem furfurylu tlenem z powietrza w fazie gazowej na mieszanych tlenkach wanadu jako katalizatorach” (1952). Maria Szymańska, razem z S. Hillerem, G. Wanagiem i S. Zajewą, brała udział w organizowaniu nowego Instytutu Syntezy Organicznej Akademii Nauk Łotewskiej SSR (obecnie Łotewski Instytut Syntezy Organicznej), który rozpoczął działalność 1 stycznia 1957 r. Objęła w nim stanowisko zastępcy dyrektora do spraw naukowych i pełniła tę funkcję przez 18 lat (1957–1975). W 1959 r. zorganizowała pierwsze na Łotwie laboratorium katalityczne: Laboratorium Procesów Kontaktowych i Syntez Monomerów (później Laboratorium Syntez Katalitycznych).

Pod kierunkiem Marii Szymańskiej stopniowo tworzyła się ryska szkoła katalizy heterogenicznej skupiająca pięciu doktorów habilitowanych (W. Sławinska, L. Leite, A. Anderson, I. Iovel, J. Goldberg) i 17 doktorów. O jej naukowej twórczości świadczy liczba opublikowanych prac: 5 monografii książkowych, 395 artykułów naukowych, 279 referatów na międzynarodowych i ogólnoradzieckich konferencjach naukowych oraz 107 artykułów popularyzujących osiągnięcia naukowe.

Zakres zainteresowań naukowych Marii Szymańskiej był szeroki: poczynając od badań technologicznie ważnych reakcji utleniania furanu i furfurylu, produktów przeróbki pentoz do bezwodnika maleinowego (ważny monomer do produkcji tworzyw sztucznych i półprodukt w syntezie pestycydów), kończąc na rozwoju współczesnych, niekonwencjonalnych kierunków katalizy. Szczególnie interesowało ją opracowanie nowych metod otrzymywania medykamentów na osnowie związków heterocyklicznych. Trzeba zaznaczyć, że jej prace często łączyły opracowanie zagadnień technologicznych z rozwiązywaniem teoretycznych problemów zastosowań katalizy heterogenicznej w chemii związków heterocyklicznych.

Badania prowadzone pod jej kierunkiem koncentrowały się głównie na takich reakcjach katalitycznych, jak: utlenianie, uwodornianie, dekarbonylowanie, cyklizacja z eliminowaniem polarnych grup funkcyjnych. Badania katalitycznego utleniania w fazie gazowej związków heterocyklicznych dotyczyły związków mających pięciocłonowe pierścienie heterocykliczne zawierające tlen lub siarkę oraz sześciocłonowe pierścienie zawierające azot. Do selektywnego utleniania furanu i furfurylu do bezwodnika maleinowego stosowano oryginalne katalizatory wanadowo-molibdenowe dotowane tlenkami i solami srebra, tytanu, sodu i innych pierwiastków. Przy zastosowaniu tej metody otrzymywania bezwodnika maleinowego uruchomiono w Rydze pierwszą

w świetle instalację produkcyjną działającą z wydajnością 70% i zdolnością produkcyjną $20 \text{ g/dm}^3 \cdot \text{h}$ (1963 rok).

Specjalne miejsce w pracach Marii Szymańskiej i jej współpracowników zajmuje parcjalne utlenianie metylowych pochodnych związków heterocyklicznych do aldehydów heterocyklicznych, trudno dostępnych związków będących dogodnymi substratami do syntezy preparatów medycznych i pestycydów.

Na przykładzie metylowych pochodnych pirydyny wykazano, że reaktywność i mechanizm reakcji utleniania związków heterocyklicznych zawierających azot w pierścieniu sześciocłonowym zależy od wielkości ładunku na atomie węgla utlenianej grupy metylowej (badania te prowadzono metodami kinetycznymi, spektroskopii w podczerwieni, analizy rentgenostrukturalnej, programowanej termodesorpcji i chemii kwantowej). Stwierdzono, że w wypadku dużego ładunku dodatniego cząsteczka oddziałuje z katalizatorem według mechanizmu utleniająco-redukującego i selektywnie utlenia się do odpowiedniego aldehydu z wydajnością do 60% i zdolnością produkcyjną $450 \text{ g/dm}^3 \cdot \text{h}$. Dla cząsteczek metyloheterocyklicznych z niedużym ładunkiem na atomie węgla grupy metylowej charakterystyczne jest kwasowo-zasadowe oddziaływanie z powierzchnią katalizatora i niska selektywność tworzenia aldehydów. Stwierdzono też, że centra aktywne powierzchni katalizatorów V-Mo-O formują się podczas procesu utleniania metyloheterocykli i mają atomy wanadu o różnym stopniu utlenienia. Określono sposoby przygotowania katalizatorów w zależności od struktury utlenianego związku chemicznego. Opracowano metody preparatywne otrzymywania aldehydów pirymidynowych i pirazonowych przez utlenianie odpowiednich metylo diazynów, jak również aldehydów tiofenowych i tioazolinowych przez utlenianie odpowiednio 2-metylo- i 2,5-dimetylotiofenu oraz 2-metylo- Δ^2 -tiazoliny. W wyniku tych badań wdrożona została do praktyki przemysłowej technologia otrzymywania aldehydów pirydynowych.

Drugą grupą reakcji badana pod kierunkiem Marii Szymańskiej to reakcje uwodorniania i dekarbonylowania aldehydów alifatycznych, aromatycznych i heterocyklicznych w fazie gazowej. Wykazano, że furfuryl i metylofurfuryl można selektywnie dekarbonylować w obecności katalizatorów Cr-Zn-Mn promotowanych solami metali alkalicznych. Opracowano technologie przemysłowego i półtechnicznego otrzymywania furanu, 2-metylo- i 2,5-dimetylofuranu. W obecności katalizatora miedziowo-chromowego 5-metylofurfuryl można uwodornić do 2,5-dimetylofuranu z selektywnością 95%, a aldehydy pirydynowe do pirydylokarbinoli z wydajnością 65–94%.

W latach sześćdziesiątych pod kierunkiem Marii Szymańskiej rozpoczęto badania reakcji cyklizacji diamin, aminoalkoholi i alkoholi w celu otrzymania związków heterocyklicznych zawierających tlen i azot. Wykazano, że katalizatory, na których powierzchni występują centra kwasowe Brønsteda, sprzyjają protonowaniu grup aminowych i hydroksylowych, osłabieniu wiązań C-N i C-O oraz cyklizacji z oderwaniem cząsteczek NH_3 i H_2O . Katalizatory mające głównie centra kwasowe Lewisa przyspieszają, poza powyższymi reakcjami,

także odwodornianie i hydrogenolizę. Różnorodność związków heterocyklicznych, które Marii Szymańskiej i jej uczniom udało się syntezować przez cyklizację polifunkcjonalnych związków alifatycznych, jest imponująca. Przykłady zestawiono w tabeli:

Substrat	Produkt	Wydajność, selektywność	Katalizator i warunki reakcji
1,2-Diaminoetan	azirydyna	W 48%	WO ₂ /P ₂ O ₅ , WO ₃ /B ₂ O ₃ /CoO
Dietylenotriamina	piperazyna i 1,4-diazobicyklo-2,2,2-oktan pirazyna	W 42%	Al ₂ O ₃ promotowany B ₂ O ₃ lub P ₂ O ₅ Al ₂ O ₃ + P ₂ O ₅ + MoO ₃ + CuO
1-Amino-2-propanol	2,5-dimetylopirazyna	W 95%	CuO/Cr ₂ O ₃ + (CaO)/woda
	1-aminoetylo-4-metyloazirydyna	S 78%	CuO/Cr ₂ O ₃ + (CaO)/powietrze
1-Amino-4-butanol	pirolidyna	S 100%	P ₂ O ₅ lub WO ₃ lub WO ₃ /SiO ₂
1,4-Diaminobutan	pirolidyna	W 96%	P ₂ O ₅
	1-pirolina	W 85%	WO ₃ /kaolin
1,4-Butandiol	tetrahydrofuran	S 100%	SiO ₂ lub WO ₃ + (SiO ₂ , B ₂ O ₃)
	γ-butyrolakton	W 95-97%	CuO lub CuCr ₂ O ₄

W ostatnich latach pod kierunkiem Marii Szymańskiej, jednocześnie z klasycznymi, zaczęto także stosować inne metody katalityczne, jak kataliza międzyczonowa i kataliza związkami kompleksowymi. Metody te, dzięki swej prostocie i efektywności, odpowiadały potrzebom współczesnych technologii i pozwoliły zintensyfikować i uprościć procesy syntez, zwiększając ich regio- i stereoselektywność, a także polepszyć wydajność produktów. I tak, przy zastosowaniu czwartorzędowych soli amoniowych lub eterów koronowych jako katalizatorów w łagodnych warunkach udało się przeprowadzić zwykle trudno realizowane reakcje, takie jak alkilowanie pochodnych azoli, O-alkilowanie pochodnych furanu, tiofenu i pirydyny, N-formylowanie drugorzędowych amin, synteza heterocyklicznych kwasów karboksylowych zawierających azot i siarkę przez utlenienie odpowiednich pochodnych metylowych, redukcja aldehydów heterocyklicznych i karbinoli, synteza tiochloropirydylokarbinoli i trichlorometyloazydów czy nukleofilowe podstawienie heterocyklicznych związków zawierających atomy halogenów.

Szczególnie efektywne okazało się zastosowanie metod katalizy międzyczonowej i katalizy związkami kompleksowymi w układach dwufazowych. Kompleksy jonów metali przejściowych z kationami lipofilowymi, dzięki

swym własnościami bifunkcjonalnym, pozwalają na skuteczne uwodornienie wiązań podwójnych lub potrójnych oraz hydrosililowanie. Zastosowanie kompleksów metali przejściowych z chiralnymi pochodnymi pirydyny pozwala między innymi na otrzymywanie optycznie czynnych alkoholi pochodnych pirydyny.

Badania struktury katalizatorów i mechanizmów ich działania profesor Maria Szymańska prowadziła w ścisłej współpracy z najlepszymi specjalistami w zakresie katalizy w byłym ZSRR: profesorami I. Ioffe, L. Margolis, O. Kryłowem, G. Korniejczukiem i innymi. Sama była uznanym autorytetem wśród chemików-katalityków byłego ZSRR.

Od 1961 r. regularnie, z inicjatywy profesor Marii Szymańskiej i akademika S. Hillera, organizowano w Rydze ogólnokrajowe sympozja i zebrania poświęcone problemom katalizy, które stały się zjazdami cieszącymi się dużą popularnością wśród specjalistów (np. sympozjum „Kataliza heterogeniczna w syntezie i przemianach związków heterocyklicznych” w latach 1966, 1972, 1981 i 1987).

Maria Szymańska, dzięki swym pracom w dziedzinie katalizy, była znana w międzynarodowym środowisku chemicznym. Uczestniczyła w wielu międzynarodowych seminariach, sympozjach i kongresach (m.in. w Brukseli, Miami Beach, Toruniu, Warszawie, Budapeszcie, Strasburgu, Montpellier), na których występowała z komunikatami o wynikach prac ryskiej szkoły katalizy. Dzięki staraniom profesor Marii Szymańskiej nawiązana została współpraca naukowa z placówkami Polskiej Akademii Nauk: Instytutem Katalizy i Fizykochemii Powierzchni w Krakowie i Instytutem Chemii Fizycznej w Warszawie.

Gdy w 1991 r. został założony jedyny w krajach bałtyckich Łotewski Klub Katalizy, przyjęty w 1992 r. do Europejskiej Federacji Towarzystw Katalizy (EFCATS), Marię Szymańską wybrano na jego pierwszego prezesa.

Badania w zakresie katalizy Maria Szymańska łączyła z pracami związanymi z analizą organiczną, a zwłaszcza nad nowymi odczynnikami analitycznymi z wykorzystaniem aldehydów pirydynowych, określeniem własności analitycznych nowego odczynnika „dibepinu” (chlorek kwasu 8-[2',3'(CO),6',5'(CO)-dibenzoilenopirydyli-4']-naftoesowego), opracowaniem metod analizy furfurylu i medykamentów na podstawie nitrofuranów. Maria Szymańska przyczyniła się do utworzenia w swoim Instytucie laboratorium analizy organicznej, w którym przy jej aktywnej współpracy rozpoczęto badania w zakresie chromatografii gazowo-cieczowej.

W 1975 r. Maria Szymańska obroniła rozprawę „Synteza katalityczna i mechanizm reakcji kontaktowych związków heterocyklicznych zawierających tlen i azot” i otrzymała stopień doktora nauk chemicznych, który w 1991 r. został zmieniony na stopień doktora habilitowanego. W 1988 r. Marii Szymańskiej nadano tytuł profesora, a w 1992 wybrano ją na honorową członkinię Łotewskiej Akademii Nauk. Za zasługi naukowe nadano jej medale: Solomona Hillera (1990), Arwida Kalnina (1994) i Dawida Hieronima Grindela (1995),

a wcześniej, w 1982 r., tytuł zasłużonego działacza nauki i techniki Łotewskiej SSR. W latach 1993–1995 była jednym z dwóch wówczas na Łotwie emerytowanych profesorów-stypendystów Fundacji G. Sorosa. Uchwałą Senatu Łotewskiej Akademii Nauk z 2 stycznia 1996 r. profesor Marii Szymańskiej nadana została pośmiertnie nagroda im. Gustawa Wanaga Łotewskiej AN za cykl jej ostatnich prac badawczych nad niekonwencjonalnymi metodami katalitycznymi w zakresie chemii związków heterocyklicznych.

Maria Szymańska brała aktywny udział w działalności Związku Polaków na Łotwie, była jego przewodniczącą, redagowała kwartalnik „Polak na Łotwie”. Wraz z innymi działaczami Związku brała udział w spotkaniach z Prezydentem RP Lechem Wałęsą i papieżem Janem Pawłem II podczas ich wizyt na Łotwie.

W kościele Matki Boskiej Żalosnej w Rydze, gdzie Marię Szymańską zegnali koledzy z pracy, przedstawiciele społeczności naukowej Rygi oraz zarząd Łotewskiej Akademii Nauk, na żałobnym nabożeństwie byli obecni także dawni więźniowie obozu koncentracyjnego w Stutthofie oraz licznie przybyli przedstawiciele Polonii i ambasador RP na Łotwie dr J. Lindenberg. Maria Szymańska została pochowana w rodzinnym grobie na cmentarzu katolickim w Dyneburgu.

Profesor Maria Szymańska była wzorem najlepszych cnót moralnych; na pozór surowa, była dobrodusznym, życzliwym, sprawiedliwym i honorowym człowiekiem.

Pamięć o profesor Marii Szymańskiej i jej zasługach w dziele rozwoju chemii związków heterocyklicznych, w utworzeniu Łotewskiego Instytutu Syntezy Organicznej i wykształceniu swych uczniów zajmie godne miejsce w historii chemii na Łotwie. Nie będzie też zapomniany wysiłek, który włożyła w stworzenie stałych kontaktów naukowych między Łotwą i Polską, szczególnie w dziedzinie chemii, i dla wzajemnego poznania między narodami łotewskim i polskim.

NAJWAŻNIEJSZE PRACE NAUKOWE PROFESOR MARII SZYMAŃSKIEJ

- [1] M. V. Shimanska, V. A. Slavinska, *Analytical Determination of Furfural*, Latvian Acad. Sci. Publ. Ho., Riga 1961 [in Russ.].
- [2] V. Egerts, J. Stradins, M. Shimanska, *Analysis of 5-Nitrofurane Derivatives*, Ann Arbor Sci. Publ., London–Ann Arbor 1970, (Russian Ed., Riga 1968).
- [3] Zh. E. Musha, S. A. Hiller, M. V. Shymanska, R. A. Liepina, *Dehydration of Maleic Anhydride. III. Periodical Dehydration at an Experimental Shop*, Izv. AN Latv. SSR, Ser. Khim., 1970, (2), 182–186, [in Russ.].
- [4] S. A. Hiller, A. Ya. Karmilchik, A. A. Avot, A. P. Zeibot, V. A. Kuplenieks, G. A. Eninsh, V. V. Stonkus, M. V. Shymanska, *New*

- Technology of Furan Production, *Gidroliz. Lesokhim. Prom.*, 1970, (4), 9–11, [in Russ.].
- [5] M. K. Sile, A. A. Avots, M. V. Shymanska, I. I. Ioffe, *Reaction of Ethylene Oxide with Ammonia over Surface of Heterogeneous Catalysts*, *Izv. AN Latv. SSR, Ser. Khim.*, 1971, (4), 501–506, [in Russ.].
- [6] A. A. Avots, G. V. Glemite, I. Ya. Lazdinsh, L. Ya. Leitis, M. V. Shymanska, *Catalytic Vapour-phase Oxidation of γ -Picoline*, *Koks i Khim.*, 1971, (8), 50–52, [in Russ.].
- [7] A. A. Anderson, S. P. Yurel, M. V. Shymanska, *Oxide Catalysts for Deamination of Polyfunctional Amines*, *Izv. AN Latv. SSR, Ser. Khim.*, 1971, (1), 45–58, [in Russ.].
- [8] Ya. A. Gavar, I. G. Iovel, M. V. Shymanskaya, L. Ya. Margolis, *Studies of Adsorption and Charge of Components in Furan Oxidation over Vanadium Catalysts*, *Kinet. Katal.*, 1972, 13, 1469–1474, [in Russ.].
- [9] Ya. Gavar, M. V. Shymanskaya, L. Ya. Margolis, *Modification of Vanadium Catalysts for Furane Oxidation to Maleic Anhydride*, *Kinet. Katal.*, 1993, 14, 1274–1279 [in Russ.].
- [10] A. A. Andersons, S. P. Yurel, M. V. Shymanska, *Characteristics of Donor-acceptor Properties of Amines and Cyclic Nitrogen-containing Substances Determined by their Retention of Stationary Phases of Different Types*, *J. Chromatogr.*, 1974, 95, 91–101.
- [11] S. A. Hiller, V. M. Gryaznov, L. F. Pavlova, L. F. Bulenkova, Ya. F. Oshis, M. V. Shymanska, *Conversion of Heterocyclic Compounds on Diaphragm Catalysts*, *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, 1975, (5), 599–603, [in Russ.].
- [12] L. N. Karklin I. G. Iovel, M. V. Shymanskaya, *IR and X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Polymer-supported Palladium Catalysts*, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1985, 27, 15–19.
- [13] Yu. Sh. Goldberg, M. V. Shymanskaya, *Vapour-phase Oxidation of 2,6-Dimethylpyridine on Vanadium-molybdenum Catalysts*, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1977, 7, 193–198.
- [14] A. A. Andersons, P. Mekss, G. Konstante, M. Shymanska, *Sorption of Amino Compounds on a Nonpolar Stationary Phase and at the Phase Boundaries*, *J. Chromatogr.*, 1982, 236, 345–354.
- [15] M. V. Shymanska, Ya. F. Oshis, A. A. Anderson, *Catalytic Synthesis of Nitrogen-containing Heterocycles*, *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, 1983, (12), 1587–1601, [in Russ.].
- [16] M. Shymanska, Ya. Oshis, L. Leitis, I. Iovel, Yu. Goldberg, L. Golender, A. Anderson A. Avots, *Advances in Heterogeneous Catalysis in Chemistry of Heterocyclic Compounds*, „Zinatne” Publ. Ho., Riga 1984 [in Russ.].

- [17] M. Shymanska, Zh. Yuskovets, V. Stonkus, V. Slavinska, D. Kreile, A. Avots *Catalytic Reactions of Furan Compounds*, „Zinatne” Publ. Ho., Riga 1985 [in Russ.].
- [18] L. Ya. Leitis, R. A. Skolmeistere, L. O. Golender, D. P. Yansone, P. A. Meksh, M. V. Shymanska, *Reactivity of Methyl Derivatives of Nitrogenous Heterocycles in Vapour-phase Catalytic Oxidation*, Chem. Heterocycl. Comp., 1986, **22**, 63–66.
- [19] I. Iovel, Yu. Goldberg, M. Shymanska, *Hydroxymethylation of Furan and its Derivatives in the Presence of Cation-exchange Resins*, J. Mol. Catal., 1989, **57**, 91–103.
- [20] M. Shymanska, L. Leitis, R. Skolmeistere, I. Iovel, L. Golender, *Vanadia Catalysts for Oxidation of Heterocyclic Compounds*, „Zinatne” Publ. Ho., Riga 1990 [in Russ.].
- [21] M. B. Fleisher, L. O. Golender, M. V. Shymanskaya, *Electronic Charge Distribution and Lewis Acidity of Surface Aluminium Atoms in γ - Al_2O_3 : a Quantum-chemical Model*, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1991, **87**, 745–748.
- [22] Yu. Goldberg, E. Abele, M. Shymanska, *Alkylation of 2-Acetylpyrrole and 1-Alkyl-2-acetylpyrroles under Solid/liquid Phase-transfer Conditions*, Synth. Commun., 1991, **21**, 557–562.
- [23] L. Leitis, R. Skolmeistere, I. Iovel, Yu. Goldberg, M. Shymanska, E. Lukevics, *Selective Catalytic Oxidation of N-, O- and S-Methyl-heterocyclic Compounds* [in:] *New Developments in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis*, B. Delmon and J. T. Yates, eds. Stud. Surf. Sci. Catal., vol. 72, Elsevier, Amsterdam 1992, p. 117–122.
- [24] M. B. Fleisher, L. O. Golender, M. Shymanskaya, *On the Mechanism of Water Dissociation on the Surface of Al_2O_3 . Quantum-chemical Calculations*, React. Kinet. Catal. Lett., 1992, **46**, 173–178.
- [25] R. Skolmeistere, L. Leitis, M. Shymanska, J. Stoch, *Influence of Preparation Conditions on Activity and Physical Properties of V_2O_5 - SnO_2 Catalyst for Oxidative Destruction of Residual Pyridine Bases*, Catal. Today, 1993, **17**, 79–84.
- [26] V. V. Stonkus, Zh. G. Yuskovets, M. V. Shymanskaya, *Ketonization of Aliphatic Aldehydes over Chromite Catalyst*, Zh. Obshch. Khim., **64**, 295–299. 1994, [in Russ.]
- [27] E. Lukevics, M. Shymanska, L. Leitis and I. Iovel, *Catalytic Synthesis and Reactions of Nitrogen Heterocycles*, Chem. Heterocycl. Comp., 1995, **30**, 1284–1307.

J. Stradins, A. Andersons, L. Leite (Łotwa),
M. Czerwenka (Polska)

MIĘDZYNARODOWY KONGRES EKOLOGICZNY

Woroneż, Rosja, 22–28 IX 1996 r.

W dniach 22–28 IX 1996 r. w Woroneżu (Rosja) odbył się Międzynarodowy Kongres Ekologiczny, zorganizowany przez Państwową Woroneską Akademię Technologiczną i Kansas State University, Manhattan, Kansas (USA). Współprzewodniczącymi Kongresu byli prof. Yakov I. Korenman i prof. William Richter. Miejscem obrad był piękny Pałac Młodzieży, położony nad Zalewem Woroneskim, ogromnym zbiornikiem wodnym dostarczającym wody pitnej dla 2,5-milionowego Woroneża.

W Kongresie wzięło udział ponad 500 uczestników z różnych krajów świata (w tym 40 osób z USA), którzy uczestniczyli w pracach następujących sekcji:

- A. Zdrowie i ochrona środowiska naturalnego.
 - A.1. Nauki medyczne.
 - A.2. Zdrowa żywność.
- B. Nauka i ochrona środowiska naturalnego.
 - B.1. Chemia na usługach społeczeństwa.
 - B.2. Nauki fizyczne.
 - B.3. Modele matematyczne – przyroda, człowiek i komputer.
 - B.4. Nauki o Ziemi.
 - B.5. Biomonitoring środowiska naturalnego.
- C. Technologia i ochrona środowiska naturalnego.
 - C.1. Odzyskiwanie.
 - C.2. Oczyszczanie.
- D. Rolnictwo i ochrona środowiska naturalnego.
- E. Etyczne problemy ochrony środowiska naturalnego.
- F. Wykształcenie ekologiczne.
- G. Ruchy społeczne na rzecz obrony środowiska naturalnego.

H. Ekologiczna ekonomika i ubezpieczenie w zakresie ochrony środowiska naturalnego.

I. Polityka, religia i ochrona środowiska naturalnego.

Wygłoszono 10 referatów plenarnych, około 100 referatów sekcyjnych oraz zaprezentowano kilkaset komunikatów. Z Polski w Kongresie udział wzięły 2 osoby: prof. Stanisław Kopacz i prof. Jan Kalembkiewicz z Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej. Zostali oni zaproszeni do udziału w Kongresie w ramach wieloletniej współpracy między Politechniką Rzeszowską a Państwową Woroneską Akademią Technologiczną. Wygłosili dwa referaty:

– M. Kopacz, S. Kopacz „Sól sodowa kwasu kwercetyno-5'-sulfonowego (QSA-5') jako odtrutka na metale ciężkie”,

– J. Kalembkiewicz, L. Filar „Chrom w środowisku naturalnym i jego analiza w glebie”.

Ponadto zaprezentowali swoje i współpracowników wyniki w postaci 4 komunikatów:

– J. Kalembkiewicz, L. Filar, L. Zapała, S. Kopacz „Analiza ołowiu w glebie metodą FAAS”,

– J. Kalembkiewicz, L. Zapała, S. Kopacz, Y. I. Korenman „Badania podziału kwasu 2-chlorobenzoesowego w układach alkohole alifatyczne-woda”,

– M. Kopacz, D. Nowak, S. Kopacz „Kompleksy jonów Mg(II) i Fe(III) z kwasem kwercetyno-5'-sulfonowym jako nośniki mikroelementów do organizmu ludzkiego”,

– S. Kopacz, B. Papciak, J. Kalembkiewicz „Wpływ elektrolitów na podział kwasu 3-chlorobenzoesowego w układach toluen-woda”.

Na zakończenie prof. S. Kopacz, w imieniu uczestników zagranicznych, podziękował Gospodarzom za znakomitą organizację, wysoki poziom naukowy Kongresu i bardzo serdeczne, gościnne przyjęcie.

Kongresowi towarzyszyły liczne imprezy rozrywkowe i kulturalne, które w pełni zrekompensowały chłodną i pochmurną, choć na szczęście bezdeszczową pogodę.

Stanisław Kopacz

NOWE WYDAWNICTWA



Jerzy Ciba, Jolanta Trojanowska, Maria Zołotajkin, *Mała encyklopedia pierwiastków*, WNT, Warszawa 1996, wyd. I, 198 s.

Mała encyklopedia pierwiastków jest w istocie małą encyklopedią, która w sposób zwięzły, usystematyzowany podaje czytelnikowi bogaty zestaw informacji o poszczególnych pierwiastkach. Autorzy starali się znaleźć odpowiedni kompromis pomiędzy książką-encyklopedią, a książką-zbiorem właściwości fizycznych. Moim zdaniem zwyciężyła koncepcja książki poradnika/kalendarza chemicznych i fizycznych właściwości pierwiastków. Ucierpiał na tym opis dotyczący występowania, otrzymywania, a przede wszystkim zastosowania poszczególnych pierwiastków, a więc tego zestawu informacji, którego zwykle oczekuje się w encyklopedii.

Książka napisana jest w układzie bardzo przejrzystym – na każdy pierwiastek najczęściej poświęca się dwie sąsiadujące strony. Czyni to korzystanie z książki łatwym i wygodnym. Można mieć zastrzeżenia co do wyboru niektórych danych – niekiedy wyraźnie widać, że dwie strony to zbyt wiele miejsca dla danego pierwiastka, a w innych przypadkach za mało.

Przedstawione dane o pierwiastkach są na ogół rzetelne, co dobrze świadczy o autorach, którzy sięgnęli do wiarygodnych źródeł. Nie zawsze są to jednak źródła najnowsze – a dotyczy to przede wszystkim zastosowania pierwiastków i ich związków, w mniejszym stopniu ich właściwości.

Jedną z cech współczesnej chemii jest olbrzymi rozwój syntezy nowych związków (nowych materiałów), spektakularny postęp w badaniach struktury i szerokie zastosowania w różnych dziedzinach życia. Aktualnej informacji na te tematy oczekuje czytelnik sięgający po wydawnictwa typu „encyklopedie” lub „poradniki”. Podam kilka przykładów wskazujących na to, że ta książka takich oczekiwań nie spełnia:

- wśród przykładów wodoroków metali brak przykładu wodoroków metali przejściowych,
- brak informacji o wodorze jako paliwie,
- brak wzmianki o fulerenach, poliwęglanach – nowych tworzywach, związkach metaloorganicznych,
- brak wzmianki o związkach diazotu (kompleksy azotu molekularnego z metalami przejściowymi).

To przykłady dla kilku pierwszych pierwiastków – można je przytoczyć również dla innych. Prawie dla każdego pierwiastka można było zaniechać podawania np. zbyt wielu przykładów trudno rozpuszczalnych związków lub przykładów bardzo podobnych związków na rzecz większej dawki informacji o zastosowaniu i znaczeniu pierwiastków i ich związków.

Książka na pewno znajdzie wielu czytelników i doczeka się szybko drugiego wydania. Myślę więc, że autorzy rozważą powyższe uwagi i wzbogacą część opisową w kolejnym wydaniu kosztem

np. zestawień izotopów, rozpuszczalności przypadkowych związków lub zestawienia metod analitycznych stosowanych do oznaczania danego pierwiastka.

Pomimo powyższych uwag oceniam książkę jako interesującą i pożyteczną, która na pewno znajdzie czytelników również wśród osób niezawodowo interesujących się chemią.

Józef J. Ziolkowski

Marek Orlik, *Reakcje oscylacyjne, porządek i chaos*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1996, 360 s., 176 rys., 4 tab., oprawa miękka, cena 23 zł

Książka doktora Marka Orlika *Reakcje oscylacyjne, porządek i chaos* jest obszernym opracowaniem, jednym z pierwszych w Polsce, poświęconym reakcjom oscylacyjnym. Chociaż omawiane w niej zagadnienia termodynamiki procesów nieodwracalnych oraz teorii chaosu deterministycznego przeznaczone są głównie dla chemików, to z pewnością również fizycy, biolodzy, geolodzy, a także lekarze znajdą dla siebie wiele interesujących problemów, bowiem reakcje o regularnym, okresowym, jak również nieprzewidywalnym, czyli chaotycznym przebiegu stanowią wspólną cechę wielu układów odległych od stanu równowagi, do których, poza pewnymi fizycznymi i chemicznymi układami nieożywionymi, należą wszystkie żywe organizmy i ich zespoły. Matematyczny opis tych zagadnień jest trudny i złożony, pojawiają się pojęcia fraktali, atraktorów, bifurkacji. Wydaje się jednak, że opracowanie uniwersalnego, matematyczno-fizycznego modelu, prowadzącego m.in. do wyjaśnienia mechanizmów samoorganizacji materii, może okazać się jednym z kluczowych etapów w rozwoju nauki, tym bardziej że podobny, matematyczny opis dotyczy również niektórych dyscyplin, tak pozornie różnych od chemii i fizyki jak ekologia, psychologia czy socjologia.

Chemia procesów oscylacyjnych jest odległa od powszechnie znanych, klasycznych zasad przebiegu reakcji odwracalnych. XIX-wieczne pojęcie równowagi chemicznej nie nadaje się do opisu chaosu deterministycznego. Jest to chemia o zupełnie nowym obliczu, której matematyczna strona staje się coraz bardziej przystępna i zrozumiała dzięki szybkiemu rozwojowi nowoczesnych technik komputerowych.

Recenzowana książka składa się z siedmiu rozdziałów, uzupełnienia oraz spisu literatury i skorowidza.

W rozdziale pierwszym zdefiniowano pojęcie reakcji oscylacyjnych oraz przedstawiono zarys matematycznego opisu liniowej i nieliniowej termodynamiki procesów nieodwracalnych. Wyjaśniono pozorną sprzeczność między treścią II zasady termodynamiki a spontanicznym tworzeniem nierównowagowych uporządkowań w układach reagujących. Wprowadzono pojęcie bifurkacji – chaotycznych w skutkach zmian sposobu zachowania układów w trakcie ich ewolucji – oraz pojęcie fluktuacji – losowych, lokalnych odchyień parametrów stanu od wartości średnich, które odgrywają istotną rolę w samoorganizacji materii ożywionej i nieożywionej, czyli w tworzeniu struktur odległych od stanu równowagi, zwanych strukturami dyssypatywnymi.

Struktury dyssypatywne, w których zasadniczą rolę odgrywa przepływ cieczy, generowany czynnikami fizycznymi lub chemicznymi, opisano w rozdziale drugim. Omówiono wiele laboratoryjnych i naturalnych struktur konwekcyjnych oraz wskazano na ich wspólne elementy z mechanizmami chemicznych reakcji oscylacyjnych.

W kolejnym rozdziale przedstawiono wybrane modele reakcji oscylacyjnych: najstarsze – Lotki oraz Lotki–Volterry, nowsze – znane pod nazwami Brukselatora, Alternatora i Auto-calatora, oraz model zachowania bistabilnego – reakcję Schlögl'a. Omówiono podstawowe pojęcia teorii katastrof, za pomocą której podejmowane są próby matematycznego opisu zjawisk i procesów pozornie tak odległych od siebie, jak np. przejścia między różnymi stanami w przebiegu reakcji chemicznych, przejścia fazowe w układach fizykochemicznych, praca serca, procesy różnicowania tkanek, ekologiczne modele narodzin i śmierci, zachowań ludzi i zwierząt.

W rozdziałach od czwartego do szóstego omówiono wybrane przykłady reakcji oscylacyjnych w układach homogenicznych, głównie w roztworach wodnych i gazowych. Podano przykłady

procesów periodycznego wydzielania gazów z roztworów oraz wytrącania osadów w żelach, a także przykłady tworzenia szlachetnych minerałów w procesach geologicznych. Wspomniano też o oscylatorach enzymatycznych, ze szczególnym uwzględnieniem procesu glikolizy, oraz o oscylatorach fotochemicznych. Omówiono grupę oscylatorów heterogenicznych, dla których oscylacyjny charakter związany jest z istnieniem granicy faz. Dominującą grupą tych oscylatorów są układy elektrochemiczne, w których przebiegają procesy elektrodowe.

W rozdziale siódmym omówiono elementy teorii chaosu deterministycznego, czyli zachowania praktycznie nieprzewidywalnego, w którym można dopatrywać się złożonego, ukrytego porządku. Badania nad chaosem deterministycznym, intensywnie rozwijające się w ostatnim dwudziestolecu, okazały się niezmiernie istotne dla zrozumienia wielu zjawisk przyrody, które tylko pozornie wydają się podporządkowane wyłącznie prawom statystycznym. Wiele uwagi poświęcono wpływowi losowych zaburzeń zewnętrznych lub zaburzeń celowo projektowanych na zachowanie układów chaotycznych.

W ostatniej części, zatytułowanej „Uzupełnienia”, poza dodatkowymi informacjami dotyczącymi sposobów matematycznego modelowania układów oscylacyjnych, omówiono budowę kilku typów reaktorów oraz układów pomiarowych do badania reakcji oscylacyjnych, a także podano przepisy laboratoryjne 12 efektownych reakcji oscylacyjnych, możliwych do wykonania w przeciętnie wyposażonych pracowniach chemicznych.

Opracowanie zawiera odnośniki literaturowe do 53 wydawnictw książkowych oraz 317 prac oryginalnych, pogrupowanych według poszczególnych rozdziałów oraz problemów, których dotyczą.

Książkę uważam za publikację bardzo wartościową, ponieważ porusza problemy, które w naszym kraju wciąż jeszcze są mało znane, co niewątpliwie wynika z braku polskojęzycznych publikacji na ten temat, a także z tradycyjnego zazwyczaj modelu kształcenia. Napisana jest z dużą starannością, o trudnych zagadnieniach mówi językiem prostym i zrozumiałym. Istotną jej zaletą jest zamieszczenie bogatego materiału ilustracyjnego do omawianych zagadnień w formie tabel, rysunków i wykresów. Adresowana jest głównie do studentów starszych lat studiów chemicznych, młodych pracowników naukowych oraz nauczycieli akademickich. Jednak, ze względu na jej walory popularyzatorskie, z pewnością spotka się z dużym zainteresowaniem uczniów i nauczycieli szkół średnich, a nawet podstawowych, pasjonujących się naukami przyrodniczymi.

Bogdan Banaś

Do Autorów i Czytelników

Redakcja, analizując materiały dotychczas publikowane i biorąc pod uwagę propozycje Czytelników, widzi możliwość druku na łamach „Wiadomości Chemicznych” interesujących rozpraw habilitacyjnych w formie zwartych monografii.

Prosimy nadsyłać prace tak przygotowane, aby spełniały wymogi regulaminu dla Autorów.

Zachęcamy Państwa do skorzystania z tej formy publikacji, widząc w tym korzyść obustronną, zarówno dla szerokiego grona Czytelników, jak i dla Autorów.

Redakcja zastrzega sobie prawo ostatecznej akceptacji rozpraw do druku.

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”

REGULAMIN DLA AUTORÓW

„Wiadomości Chemiczne” publikują artykuły referatowe, nie oryginalne prace doświadczalne, dotyczące wszystkich dziedzin chemii i nie drukowane przedtem w innych czasopismach. Artykuły wydrukowane w „Wiadomościach Chemicznych” nie mogą być bez zgody Redakcji drukowane w innych czasopismach. Treść artykułów powinna odpowiadać stanowi wiedzy w chwili pisania artykułu. Piśmiennictwo cytowane powinno uwzględniać najnowsze prace krajowe i zagraniczne z dziedziny, której dotyczy artykuł.

Maszynopisy (wydruki komputerowe) należy nadsyłać do Redakcji w **dwóch egzemplarzach**: oryginał i kopia lub kserokopia pisana jednostronnie, z zachowaniem podwójnej interlinii i marginesu szerokości 5 cm z lewej strony; pierwszy wiersz akapitu należy zaznaczyć wcięciem na 5 uderzeń w klawisz.

Pod tytułem polskim należy umieścić tytuł w języku angielskim, adres autora oraz obszernie streszczenie w języku angielskim (do 2 stron maszynopisu z cytowaniem piśmiennictwa i odsyłaczami do tabel i rysunków w tekście).

Artykuły należy opracowywać zwięźle i nie zamieszczać szczegółów, odsyłając czytelnika do piśmiennictwa oryginalnego. Maszynopis nie powinien przekraczać 25 stron, wraz z tabelami i wykazem piśmiennictwa, lub 100 stron, jeśli jest monografią przeznaczoną do druku w „Bibliotece Wiadomości Chemicznych”. W wypadku prac wykonywanych za pomocą komputera, proszę zwrócić szczególną uwagę na jakość wydruku i czytelność wzorów. Jeśli nie będą wyraźne, to artykuł **nie będzie przyjęty do Wydawnictwa**. Redakcja prosi – jeżeli to możliwe – o dołączenie dyskietki z tekstem pracy wraz z informacją o używanym edytorze (i jego wersji). Redakcja zapewnia zwrot dyskietki.

Rysunki (mogą być kolorowe) należy nadsyłać w dwóch egzemplarzach (oryginały i kopie lub kserokopie). Oryginały rysunków muszą mieć taką formę graficzną, by nadawały się do reprodukcji. Na odwrotnej stronie należy podać ołówkiem nazwisko autora i numer rysunku i ten sam numer zaznaczyć w odpowiednim miejscu maszynopisu. Na osobnym arkuszu dołączyć podpisy pod rysunkami. **Wzory chemiczne i schematy reakcji chemicznych, których nie można w prosty sposób napisać na maszynie**, powinny być wpisane ręcznie, w odpowiednich miejscach tekstu. Niezależnie od tego do pracy należy dołączyć jeden komplet wzorów i schematów narysowanych oddzielnie w formie nadającej się do reprodukcji.

Tabele należy ponumerować cyframi arabskimi oraz podać ich tytuł.

Piśmiennictwo zestawia się w kolejności cytowania w tekście: powinno ono zawierać kolejno inicjały imion i nazwisko, skrót tytułu czasopisma zgodny z przyjętymi normami, rok wydania, tom podkreślony i numer pierwszej strony cytowanej pracy. Wykaz skrótów ważniejszych czasopism chemicznych jest podany w „Wiadomościach Chemicznych”, 1989, 43, 979. Jeśli część piśmiennictwa zebrana jest w monografiach lub innych wydawnictwach, nie należy podawać szczegółowo wykazu tego piśmiennictwa, lecz cytować odnośne wydawnictwo.

O przyjęciu pracy do druku decyduje Komitet Redakcyjny. **Maszynopisy nie odpowiadające podanym warunkom nie będą przez Komitet rozpatrywane**. Artykuły nie zakwalifikowane do druku Redakcja zwraca, zachowując kopię maszynopisu. Autorzy przeprowadzają jedynie korektę tekstu. Po zakwalifikowaniu pracy do druku nie będą uwzględniane żadne poprawki rysunków.

Honoraria za wydrukowane prace są wypłacane wyłącznie tym Autorom, których artykuły zostały zamówione przez Redakcję. Autorzy wydrukowanych prac otrzymują bezpłatnie 20 nadbitek.

**DO CZYTELNIKÓW
„WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH”**

Redakcja miesięcznika PTCh „Wiadomości Chemiczne” zawiadamia, że wysokość prenumeraty rocznej „Wiadomości Chemicznych” za 1997 r. ustaliliśmy na 48 zł dla instytucji i nie zrzeszonych prenumeratorów indywidualnych oraz 24 zł dla bibliotek szkół średnich i podstawowych. Należność za prenumeratę prosimy przekazywać na konto:

Bank Przemysłowo-Handlowy S.A.
I Oddział we Wrocławiu
pl. Powstańców Śl. 9, 53-316 Wrocław
Redakcja „Wiadomości Chemicznych”
Nr 10601679-060280-27000-520101

Prenumerata „Wiadomości Chemicznych” dla członków PTCh, połączona z opłatą składek członkowskich, jest znacznie niższa i przedstawia się następująco:

- prenumerata „Wiadomości Chemicznych” na rok 1997 wraz ze składką członkowską, w ramach której dostarczany jest „Orbital”, wynosi 32 zł (składka – 25 zł, prenumerata – 7 zł);
- emeryci oraz nauczyciele szkół średnich i podstawowych płacą 19,50 zł (składka – 12,50 zł, prenumerata – 7 zł);
- dla studentów, członków PTCh, składka wraz z prenumeratą „Wiadomości Chemicznych” wynosi 15 zł (składka – 8 zł, prenumerata – 7 zł).

Członkowie PTCh, którzy zechcą zaprenumerować „Wiadomości Chemiczne” na podanych tu warunkach, proszeni są o wnoszenie opłat na konto:

PTCh Warszawa, ul. Freta 16
BG IV O/Warszawa, Nr 10401019-6594-132

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”

SPIS TREŚCI

Lucjan BOROWIECKI: Wspomnienie o Profesor Janinie Gronowskiej	257
Wojciech DMOWSKI: Biologiczne i chemiczne aspekty grupy trifluorometylowej	263
Ewa ŻYMAŃCZYK-DUDA, Barbara LEJCAK: Zastosowanie enzymów do otrzymania czystych optycznie form α -aminokwasów	293
Andrzej M. KŁONKOWSKI: Zasadowość optyczna nieorganicznych szkieł tlenkowych	313
Magdalena KURDZIEL, Elżbieta SZCZEPANIEC-CIĘCIAK: Węglowodory niemetalowe (NMHC) w powietrzu atmosferycznym. Część I	335
Barbara PNIĄK, Jerzy WALENDZIEWSKI, Marek STOLARSKI, Mieczysław STEININGER: Aerożele nieorganiczne – niekonwencjonalne nośniki i katalizatory heterogeniczne	365
Zdzisław RUZIEWICZ: Fotochemia w pracach dawnych badaczy polskich. Cz. I: Wiek dziewiętnasty	383
Felieton naukowy	
Ignacy Z. SIEMION: Notatki chaotyczne. XIV. Rozmyślenia nad nowym podręcznikiem chemii organicznej pióra Przemysława Mastalerza	411
Kronika	419
Nowe wydawnictwa	429

W NASTĘPNYM ZESZYCIE UKAZĄ SIĘ:

Paweł E. TOMASZEWSKI: 30-lecie Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk	
Roman S. INGARDEN: Moja przygoda z niskimi temperaturami	
Kazimierz ŁUKASZEWICZ: Pradzieje i geneza Instytutu	
Jan KLAMUT: Średniowiecze Instytutu	
Józef SZNAJD: Dzień dzisiejszy Instytutu	
Henryk DRULIS: Przejścia metal-izolator lub metal-półprzewodnik w wodorkach lantanowców	
Mirosław ZAWADZKI: Tlenki i wodorotlenki glinu o strukturze nanometrycznej	
Krzysztof HERMANOWICZ: Własności spektroskopowe jonu $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ domieszkowanego w solach prostych	
Roman HORYŃ, Marek WOŁCYRZ, Zbigniew BUKOWSKI: Przemiany strukturalne w $\text{BiLa}_2\text{O}_{4.5+\delta}$	
Adam PIETRASZKO: Struktura krystaliczna i przemiany fazowe w kryształach przewodnika protonowego $(\text{NH}_4)_3(\text{SeO}_4)_2$	
Piotr WIŚNIEWSKI, Zygmunt HENKIE: Otrzymywanie kryształów pniktydków o składzie U_3X_4 oraz magnetyczna anizotropia ich oporu elektrycznego	